

CONTENTS OF No. 15

(In Japanese with English summary except * in English)

DOI, T.

Some considerations of the personal error and precision in observing
biological property of fish in relation with the communication theory.....(1)

HAYASHI, S.

On the catch of 0-age sardine in Mutsu Bay (15)

*HAYASHI, S. and SUZUKI, H.

Growth of the Japanese anchovy—Ⅲ. Vertebral counts of the post
larvae (21)

TAKEMURA, Y.

Change in size of the ova of the mackerel in formalin solution relevant
to determination of the maturity (29)

*HIRANO, T.

The oceanographic study on the subarctic region of the Northwestern
Pacific Ocean—I. On the water systems in the subarctic region (based
upon the oceanographic survey by R.V. *Tenyo-Maru* in summer, 1954) (39)

*HIRANO, T.

The oceanographic study on the subarctic region of the Northwestern
Pacific Ocean—II. On the formation of the subarctic water system (57)

KAWANA, T. and KOBAYASHI, S.

On *Pinctada maxima* (JAMESON) in the Arafura Sea (71)

*MIYAMOTO, H.

Behaviours of fishes entering trap nets (77)

KOYAMA, T.

Study on bait for tuna long line—I. An artificial bait of Latex Sponge
shaped like a squid (89)

TAKAHASHI, T., ISHINO, A., TANAKA, T., TAKEI, M. and YOKOYAMA, W.

Studies on the properties of shark skin as the raw material for
manufacturing leather (95)

Published Quarterly by

TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY

TSUKISHIMA, CHUO-KU, TOKYO

JAPAN

本報告略号
—東海水研報—

Abbreviation of this bulletin
—Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.—

昭和 32 年 1 月 20 日 印刷
昭和 32 年 1 月 25 日 発行

発行所 水産庁東海区水産研究所
東京都中央区月島3号地

発行者 源 生 一 太 郎
東京都中央区月島3号地

印刷者 篠 原 收 二
東京都中野区江古田 3-1223

印刷所 東海出版印刷株式会社
東京都中野区江古田 3-1223
電話中野 (38) 4101・9108

魚体測定の精度、個人差及び測定値の ちらばり方についての二、三の知見

土 井 長 之

1. 緒 論

水産資源の調査・研究に当つて、資源学上の種々の特性値を推定する為には魚体測定が行われる。鱗或は耳石にあらわれる相による年令の査定や体長・体重・脊椎骨数の算定等はこれである。体長や体重等の測定に際して生じる誤差についてはあまり問題はないようである。勿論測定された体長・体重をもとにしてその分布型を論じたり或は体長組成を求める場合には標本抽出誤差が生じてくるが、これについては通常の標本抽出理論によつて処理することが可能である¹⁾。しかし鱗相或は耳石による年令査定や脊椎骨数の算定をする場合には、測定或は数えるものがあいまいであるとか読みづらいか又は測定時間の長短によつてかなりの個人差が生じてくる。この誤差は標本抽出誤差とは異質のものであつて、標本抽出誤差よりも時には重大な誤差の要因となるであろう。測定に誤差がある場合、頻度分布の受ける影響については取扱つたものがあるが²⁾、このような誤差は頻度分布のみが受けるものではなく、調査結果をまとめるに際しては最後まで考慮すべきものである。

水産加工物の鑑定に五官による判定³⁾を用いている場合が多く、その時の個人誤差は例えば鱗紋による年令査定における個人差と似ているものがある。即ち年輪があらわれていると認めるか否かはきわめて判定に困る場合もあり、測定者の五官の判断力が個人差の原因となる。

さて以上のような点から測定者或は観測者は誤差のもとであり、このような測定者・観測者は“雑音のある通話路¹¹⁾”に相当するものと考えられる⁹⁾。情報源がありそこから信号が送られた場合に、その通話路が雑音を発するならば受信者は完全な受信をすることが出来なくなる。そして信号であるか雑音であるか判定に困る。情報源は被測定物に、通話路は測定者に、受信された信号(雑音で情報が失われている)が測定によつて得られた資料(個人差による誤差がある)に相当している。通信理論¹¹⁾¹²⁾における雑音の問題¹³⁾を一般的に論ずることによつて測定誤差を取扱うことが出来る。このような観点から魚体測定の際にあらわれる誤差・個人差についてこの報告では考えてみる。

2. エントロピーの概念

雑音のある通話路においては、情報源から発する信号より雑音のレベルの方が大きければ受信者は信号を受けることが出来なくなるのと同じように、雑音に相当する個人誤差の如何によつては魚体等の測定値は無意味なものとなる場合がある。又それ程雑音が大きくなると情報源の持っている情報量は何割かは失われているのである。この関係の数理的取扱を通信理論¹¹⁾に従つて以下にする。

ある事象 i のおこる確率を $p(i)$ であらわす。例えば年令組成において i 年令魚の割合が $p(i)$ である。測定者が i 年令魚を j 年令魚と判定する確率を遷移確率 $p_i(j)$ であらわす。

$$p_i(j) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad \dots\dots\dots (1)$$

の条件を満たすならば雑音のない通話路であり測定者は完全であつて測定値には誤差はないことになる。

一般的には $p_i(j) \neq 0$ ($i \neq j$) であつてこれが 通話路の雑音源であり測定誤差の原因となる。この場合の測定結果の年令組成 $P(i)$ は

$$P(i) = \sum_j p(j)p_i(i) \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。勿論測定結果 $P(i)$ と情報源の $p(i)$ とは一般には一致しない。情報源の状態を x であらわし測定結果を y であらわすとして

$$H(x) = -\sum p(i) \log p(i) \quad \dots\dots\dots (3)$$

によつて得られる量 $H(x)$ を情報源のエントロピーと呼ぶ。対数の底としては 2 をとるのが普通である。これはある確率のものを選り出す場合には二者択一によつて即ち 2 進法によつて行ふのが最も有利であるからである。

$$H(y) = -\sum P(i) \log P(i) \quad \dots\dots\dots (4)$$

は同様にして観測によつて得たエントロピーである。 i と j との結合確率 $p(i, j)$ は

$$p(i, j) = p(i)p_i(j) \quad \dots\dots\dots (5)$$

であるが

$$H(x, y) = -\sum p(i, j) \log p(i, j) \quad \dots\dots\dots (6)$$

は結合エントロピーと呼ばれる。情報源 x を知つている時の測定結果のエントロピー $H_x(y)$ は

$$H_x(y) = -\sum p(i, j) \log p_i(j) \quad \dots\dots\dots (7)$$

である。同様に測定結果 y を知つている時の情報源のエントロピー $H_y(x)$ が求められる。 $H_x(y)$ $H_y(x)$ は条件付エントロピーと呼ばれていて

$$H(x, y) = H(x) + H_x(y) = H(y) + H_y(x) \quad \dots\dots\dots (8)$$

の恒等式が成立つ。さて雑音のない場合即ち測定誤差がなければ $H(x) = H(y)$ であるが、観測者・測定者によつて情報がけされて実際に伝達される情報 R は

$$R = H(x) - H_y(x) \quad \dots\dots\dots (9)$$

である。情報源の $H(x)$ から $H_y(x)$ だけ情報が減るのであるから $H_y(x)$ はあいまい度とも呼ばれている。

物理的にエントロピーと言う量は無秩序をあらわす量目であつて、1つの系は秩序と法則性を自発的に失うけれどもそれを増加することは決しておこらないと言われている。気体Aと気体Bが壁によつて隔てられている時はエントロピーは小であるが、壁がとり除かれた後は両気体は混合の度合がすすんでくる。この場合エントロピーは増大してくる。決して両気体が分離する方向(エントロピーは小さくなる)には現象は進行しない。統計力学におけるこのような考え方と数式の形が通信理論におけるそれと相似的であるので通信理論においても情報量 H をエントロピーと呼んでいる。例えば被測定系が矩形分布をなす場合に測定誤差が伴えば測定結果の分布型は山形をしている²³⁾。矩形分布のエントロピーを 0 とすれば山形分布のそれは 0 よりも大である。測定誤差が大きくなる程山は平たくなつてエントロピーはますます大きくなる。統計におけるこのような現象もエントロピーの概念によつて明白に把握される。確率 1 の事象(エントロピーは 0 である)というものは自然界にはなかなかなくて、我々は常にいくらかエントロピーが大きくなつている状態を観測していると解すべきであらう。情報が失われるのは何も測定する際のみにあるのではなく、測定すべきものを我々が得るまでもに既にいくらかは情報が広義の雑音によつてけされているからである。

3. 測定の限界と個人差

測定者が完全であつて情報が誤りなく伝達される場合には前節の情報の伝達割合 R は情報源(被測定系)のエントロピー $H(x)$ と等しくなる。逆に雑音(個人差)のために観測値がだめな場合には R は 0 である。一般的には測定者はこの両極端の中間の性質を持つている。観測者の誤りをおかす統計的性質($p_i(j)$ であらわされる)がきまつている時に、それと情報源の統計的性質($H(x)$)とがよく整合した場合に最もよく情報が送られることが考えられ、通話路容量 C と通信理論では

呼ばれている。即ち

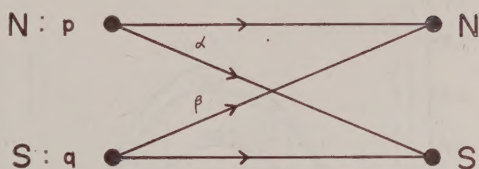
$$C = \max (H_{(x)} - H_{y(x)}) \dots\dots(10)$$

であるが極大は x の状態について求める。簡単のため 2 現象のいずれかを観測者が判断する場合、例えば 0 才魚か 1 才魚かを耳石或は鱗相によつて決める場合について考えてみる。この様な場合、0 才魚及び 1 才魚の割合を p 及び q とする ($p+q=1$)。0 才魚が 1 才魚と間違えられる確率を α ，1 才魚が 0 才魚と間違えられる確率を β とする。(第 1 図参照)

α は第 1 種の過誤とすれば β は第 2 種の過誤に相当する。1 才魚があらわれれば 100 %

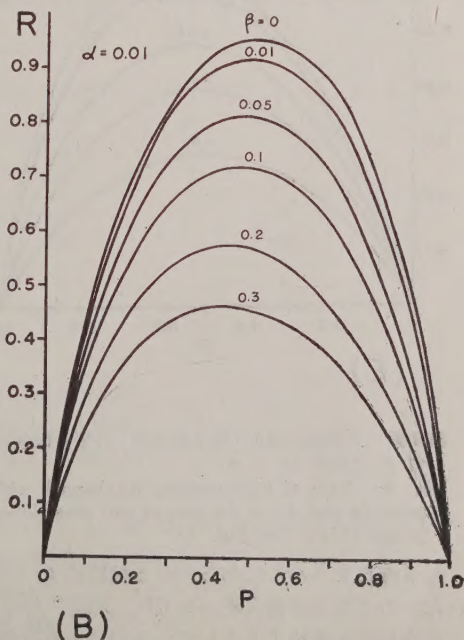
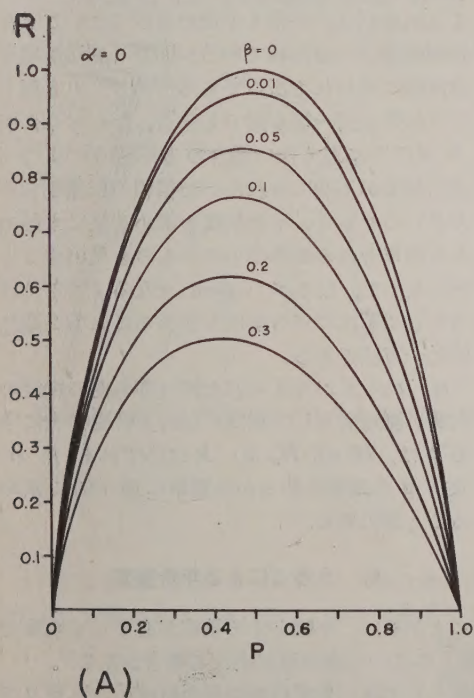
1 才魚と観測されればよいのであるが、このあたる割合と p/q との関係は *betting curve* と呼ばれ理論的或は実験的に求められる。通信系では、信号/雑音 比を変えることが出来るが、魚体測定の場合には p/q は自然的に定まっているものであつて、これを変えることは出来ない場合が多く、 α ， β の小さい観測者を選ぶようにしている。*betting curve* において予想のあたる確率がある値(例えば 90 %)以上になるような点があるが、これが限界的な値として判断における目安となる。その点より悪い条件 (p/q 或は α ， β) では客観的判断が困難になると考えなければならぬ。第 2 図の (A)，(B)，(C)，(D) 及び (E) に $\alpha=0$ ，0.01，0.05，0.1 及び 0.2 の場合の R が p 及び β の変化によつて如何に変るかを図示する。

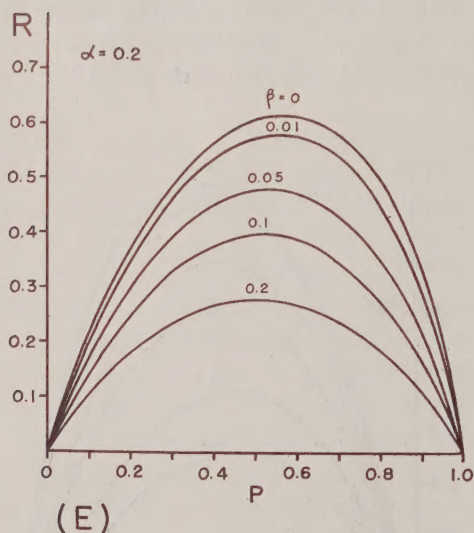
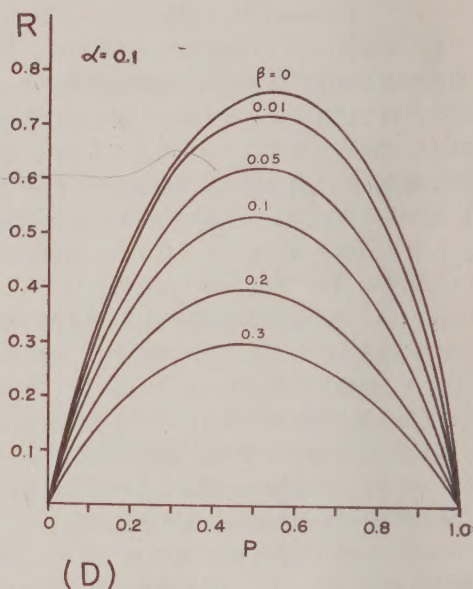
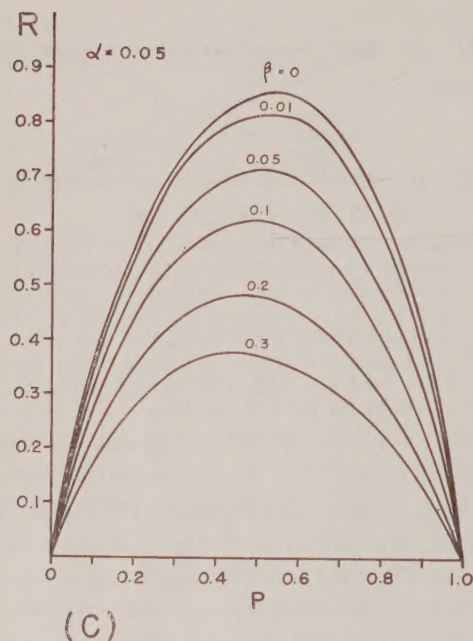
これ等を見ると、 p が 0 もしくは 1 に近いところでは R は 0 に近いので情報の伝達は仲々困難である。そしてある値 (α が β によつて定まる) の p において情報が測定者の判定誤差によつて比較的乱されないで伝えられることが分る。当然なことであるが p 或は q が 0 もしくは



第 1 図 通話路の模式的あらわし方

Fig. 1. Schematic representation of the relations between transmitted information and received in a channel. p and q are frequency probabilities of, for instance, 0 and 1 age groups. α is error probability that 0-age fish are taken for 1 age and β is one that 1-age fishes are taken for 0-age. If α is the error of 1st kind, β will be the error of 2nd kind.





第2図 2事象の場合(第1図参照)の情報伝達割合 R と雑音 (α と β)

Fig. 2. Rate of transmission of channel with noise (α and β) in the case of two possibilities p and $(1-p)$. See Fig. 1.

1に近いならばよほどの精密な測定者による調査でないと測定結果は信用出来なくなる。ある確率のものを選び出す場合、二者択一によってこれを行うのが最も手段が省けてよいことが情報理論より言われている。即ち2進法が電子計算機に使われる所以であろうが、これと同じことが第2図～第6図でも分る。なるべく p が0及び1に近くない場合の方が雑音によって測定結果が不明にされないで情報の伝達割合が大きいのである。年令組成を求める際にも始めから高年令魚の確率の小さいものを見出すことをしないで、なるべく $p=q$ となるような分け方をして順次に年令組成を求めることも2進法的な方法である。

α 及び β が与えられた時(即ちある特定の人間が測定者として選ばれた時) C を最大にする p は、 $H(x)$, $H_y(x)$, R はいずれも p , α 及び β の函数であるから簡単に数学的に求めることが出来る。

4. うろこによる年令査定

年令査定をうろこにあらわれる輪紋によって行うことが多い。年輪とする輪紋が必ずしも明瞭ではないので査定に個人差が生じ、又同一人でも繰返しによって査定値が異なる場合がある。

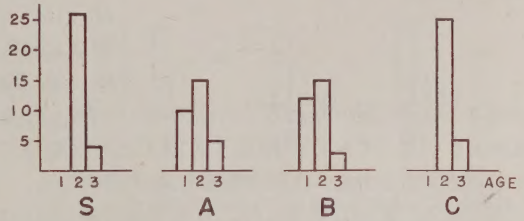
年令組成を求めようとしているのであれば誤差の源としては、先ず自然の年令組成から漁獲及び標本抽出の行為によって標本抽出誤差が生じる。そしてその標本から測定者を経て年令査定、年令

組成についての資料を得るがこの場合に査定
の誤りによつて情報が失われる。この報
告では前者の標準誤差については触れない
で後者によつて生じる誤差について前述の
考え方を適用してみる。

第3図は 1956 年 2 月 5 日仙崎沖で獲れ
たマイワシ 30 尾の年令査定の結果であ
る。A 及び B は言わば年令査定の素人であ
り，C は査定の最後の決定（これは図では
S として示してある）に加わっている年令
査定の玄人である。

第2節の表記法に則つて， i として S を
 j として A をとり S が i である場合に A
が年令査定を j とする確率を $p_i(j)$ とし，

S の年令組成が $p(i)$ ，A の年令組成が $P(j)$ である。 $p(i, j)$ は S が i と読み A が j と読むこ
とが同時に起る結合確率である。これ等の値を第1表に示す



第3図 1956 年 2 月 5 日 仙崎沖で獲れたマイワシ 30 尾の年令組成。S は標準年令組成，A 及び B は素人による査定，C は専門家の査定である。

Fig. 3. Age compositions of sardines (30 individuals) caught off Senzaki, February 5, 1956. A and B were determined by untrained observer. S is determined co-operatively by trained observers and C is by one of trained.

第1表 測定者Aによる年令査定の結果と標準年令組成との相異。 $p(i)$ 及び $P(j)$ は標準及び A の年令組成であり $p_i(j)$ は標準の年令が i であるにも拘らず A が j 年令と読んだ確率であり， $p(i, j)$ は i と j が同時におこる結合確率である。資料は 1956 年 2 月 5 日仙崎沖で獲れたマイワシ 30 尾である。

Table 1. Probability tables on the difference of age composition between observer A and standard. $p_i(j)$ is a set of transition probabilities, that standard age i is followed by observed age j . $p(i)$ is age compositions of standard and $P(j)$ measured by A. $p(i, j)$ is a set of joint probabilities related by the following formula :

$$p(i, j) = p(i) p_i(j)$$

Age has been determined by the scale reading of sardine caught off the Senzaki on February 5, 1956.

$p_i(j)$	i	j (A)			$p(i)$	$P(j)$	$p(i, j)$	i	j (A)		
		1	2	3					1	2	3
	1				1	$\frac{10}{30}$		1			
	2	$\frac{7}{26}$	$\frac{15}{26}$	$\frac{4}{26}$	2	$\frac{26}{30}$	$\frac{15}{30}$	2	$\frac{7}{30}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{15}$
	3	$\frac{3}{4}$		$\frac{1}{4}$	3	$\frac{4}{30}$	$\frac{5}{30}$	3	$\frac{1}{10}$		$\frac{1}{30}$

第2節に従つて計算すると次のような値を得る。

$$\text{S の エントロピー } H(x) = 0.566$$

$$\text{A の } H(y) = 1.459$$

$$\text{あいまい度 } H_y(x) = 0.414$$

$$R = H(x) - H_y(x) = 0.153$$

これによれば $H(y)$ は $H(x)$ と大きな差があり且つあいまい度 $H_y(x)$ は $H(x)$ と比してかなり大きく情報が大きく失われていることを示している。同様な計算を B について行くと

$$H(y) = 1.361$$

$$H_y(x) = 0.416$$

$$R = 0.149$$

であつて A と大差はない程度に測定は悪いことになる。C は標準の年令査定を決定する役にある

測定者であるのが

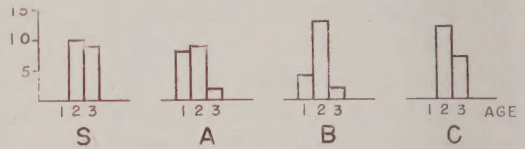
$$H(y)=0.650$$

$$H_y(x)=0.561$$

$$R = 0.005$$

となる。奇異に感ぜられることは $H(x)=H(y)$ で年令組成はよく一致しているにも不拘、あいまい度が大きいことである。即ち C によれば年令組成のみを論ずる場合には情報はよく伝達されたとも思えるが、3才魚の性質や型態を論ずる時には、この場合の C はよい通話路とはなり得なかつたことである。極端な場合には、分布型は一致しているにも拘らず、情報量は大きく失われていることも考えられる。例えば第1図において $p\alpha=q\beta$ のような誤りをおかす測定者があるとすれば、 $H(x)=H(y)$ 即ち分布型は一致しているが R は $H(x)$ より小さくなつて情報量は失われているのである。であるから分布型或は平均値、標準偏差のみで論ずることは危険である。標本値 x_i の集合と (m, σ^2) とは同じ情報量ではなく後者はその1部である。

第4図は1956年2月8日青海島附近で漁獲されたマイワシ19尾についての年令査定によつて得た年令組成であり、Sは標準値であり、A及びBは未熟者、Cは標準値決定に参与する者であることは前と同じである。Bについての各種の測定値は第2表に、又各測定者の R 、エントロピー等は第3表に夫々示す。専門家Cはこの場合



第4図 1956年2月8日青海島附近で漁獲されたマイワシ19尾の年令組成。S, A, B及びCについては第3図と同じ。

Fig. 4. Age compositions of sardines (19 individuals) caught near Aoumi Island, February 8, 1956. See Fig. 3 for notations.

第2表 測定者Bによる年令査定の結果と標準年令組成との相異。記号と説明は第1表と同じ、資料は1956年2月8日青海島附近で漁獲されたマイワシ19尾である。

Table 2. Probability tables on the difference of age composition between observer B and standard. Samples are sardine caught near Aoumi Island on February 8, 1956. See explanation of Table 2 for notations.

$p_i(j)$		j (B)			$p(i)$	$P(j)$	$p(i, j)$		j (B)		
		1	2	3					1	2	3
i	1				1	$\frac{4}{19}$		1			
	2	$\frac{4}{10}$	$\frac{6}{10}$		2	$\frac{10}{19}$	$\frac{13}{19}$	2	$\frac{4}{19}$	$\frac{6}{19}$	
	3		$\frac{7}{9}$	$\frac{2}{9}$	3	$\frac{9}{19}$	$\frac{2}{19}$	3		$\frac{7}{19}$	$\frac{2}{19}$

第3表 標準のエントロピー $H(x)$ と測定者A, B及びCによるエントロピー $H(y)$ 。 $H_y(x)$ は測定者によつて失われた情報量 (あいまい度) であり、 R は測定によつて伝達された情報量をあらわす。計算は第2表からしたものである。

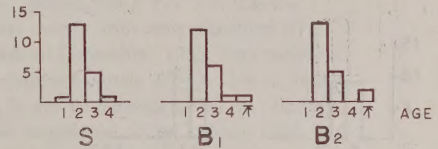
Table 3. Entropies (amount of information) of standard age composition $H(x)$ and $H(y)$ measured by observers A, B and C. $H_y(x)$ is equivocation (lost information) and R is rate of actual transmission of information. Calculated on the base of data of Table 2.

	標準 Standard	測定者 Observer		
	S	A	B	C
$H(x)$	0.998			
$H(y)$		1.378	1.190	0.949
$H_y(x)$		0.664	0.681	0.411
R		0.334	0.317	0.587

には年令組成もよいし R も良好であつて情報は失われていない。

1956 年 2 月 18 日相島沖で漁獲された 20 尾のマイワシについての測定者 B が 2 回繰返した結果を第 5 図に示す。計算結果は第 4 表である。分布型はよく似ているが、情報の失われ方は 2 回目は少しよくなっているけれども極めて大きい。

1956 年 3 月 4 日開聞嶽沖で漁獲したカタクチイワシ 20 尾の年令査定の結果は第 6 図の S であるが、それを専門家でない測定者が行つた結果は D に示してある。カタクチイワシには偽輪があり年輪数の判定がマイワシより困難であるので測定による誤差は大きいと想像されるがエントロピー等の計算



第 5 図 1956 年 2 月 18 日相島沖で漁獲された 20 尾のマイワシの年令組成。S は標準値であるが B_1 , B_2 は測定者 B が 2 回くり返したものである。

Fig. 5. Age compositions of sardines (20 individuals) caught off Aisima February 18, 1956. S is standard determination. B_1 and B_2 determined by observer B in duplicate scale-reading.

第 4 表 測定者 B が年令査定を 2 回くり返して測定した場合のエントロピー等の計算。資料は 1956 年 2 月 18 日相島沖で漁獲された 20 尾のマイワシである。

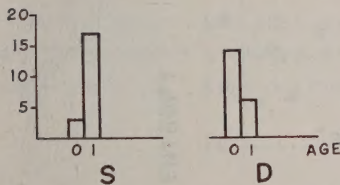
Table 4. Entropy, equivocation and rate of transmission of information when observer B duplicated scale-reading of age. Samples were caught off Aisima Island February 18, 1956.

	標準 Standard	測定者 Observer B	
	S	B_1	B_2
$H(x)$	1.336		
$H(y)$		1.395	1.236
$H_y(x)$		1.206	1.049
R		0.130	0.287

第 5 表 カタクチイワシの年令査定の結果についてのエントロピー等の計算。標準年令組成に比して測定者 D のあいまい度は大きく情報はわずかししか伝達されていない。資料は 1956 年 3 月 4 日開聞嶽沖で漁獲されたものである。

Table 5. Entropy, equivocation and rate of transmission of information on age determination of anchovy by observer D. Equivocation is large. Samples were caught off Kaimondake on March 4, 1956.

	標準 Standard	測定者 Observer
	S	D
$H(x)$	0.610	
$H(y)$		0.881
$H_y(x)$		0.535
R		0.074



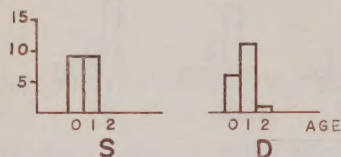
第 6 図 1956 年 3 月 4 日開聞嶽沖で漁獲したカタクチイワシ 20 尾の標準値 S と測定者 D による年令組成。

Fig. 6. Age compositions of anchovy (20 individuals) caught off Kaimondake March 4, 1956. S is standard determination, D by untrained observer D.

は次のようになる。やはり R は $H(x)$ に比し極めて小さくなっている。

1955 年 11 月 19 日余市沖定置で獲れた 20 尾のカタクチイワシについても同じことをすると第 7 図及び第 6 表となる。この場合にはかなりよく合っているが、それでも情報としては約半分が失われていることになる。

しろぐちの年令査定における 1 例⁶⁾ をこの報告の notation でまとめると第 7 表のようになる。



第7図 1955年11月19日余市沖で獲れた20尾のカタクチイワシの年令組成。説明は第6図に同じ。

Fig. 7. Age compositions of anchovy (20 individuals) caught off Yoit November 19, 1955. See Fig. 6 for legend.

第7表 シログチの年令組成と個人的ちらばり。 i は標準とみとめられる年令である。説明は第1表と同じ。

Table 7. Probability tables on the personal difference of age composition of *Nimber argentata* (Houttuyn). See Table 1 for notations.

$p_i(j)$	i					$p(i)$	$P(j)$	$p(i, j)$	j				
	0	1	2	3	4				0	1	2	3	4
i	0	$\frac{1}{1}$				0	$\frac{1}{446}$	$\frac{3}{446}$	0	$\frac{1}{446}$			
	1	$\frac{2}{85}$	$\frac{76}{85}$	$\frac{7}{85}$		1	$\frac{85}{446}$	$\frac{78}{446}$	1	$\frac{1}{223}$	$\frac{76}{446}$	$\frac{7}{446}$	
	2		$\frac{2}{183}$	$\frac{181}{183}$		2	$\frac{183}{446}$	$\frac{197}{446}$	2		$\frac{1}{223}$	$\frac{181}{446}$	
	3			$\frac{9}{121}$	$\frac{112}{121}$	3	$\frac{121}{446}$	$\frac{112}{446}$	3			$\frac{9}{446}$	$\frac{112}{446}$
	4				$\frac{56}{56}$	4	$\frac{56}{446}$	$\frac{56}{446}$	4				$\frac{56}{446}$

但し i 及び j の意味が少し異なるけれど形式的にあてはめてある。即ち i としては正しいと思われる年令査定であり j としては測定者3人をひとまとめにした年令査定(とそのちらばり)をあらわしている。だから通話路と考えられるのは測定者3人の平均のものである。エントロピー等の計算は次のようになる。

$$H(x)=1.889$$

$$H(y)=1.886$$

$$H_y(x)=0.251$$

$$R = 1.638$$

これを見れば、分布型における誤差は殆んどなく R は1割ばかり減っているが、年令査定における精度としては魚種によつて異なるではあろうが、これ位はやむを得ない誤差であろう。

5. 脊椎骨数の算定

脊椎骨数の算定に当つては、充分に時間をかけるならば測定誤差は殆んどないであろう。即ち

$$p_i(j) = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

であつて測定者は雑音のない通話路に相当する。しかし時間を限るような場合には算定誤差があるかも知れない⁹⁾。単位時間におくる情報量の如何によつて $p_i(j)$ 異つてくることがあり得るからで

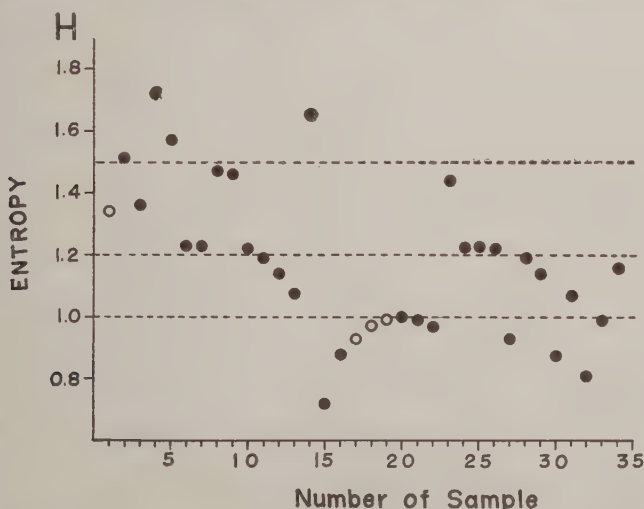
第 8 表 脊椎骨数の頻度分布についての標準測定値と測定者 E との比較。試料は 1955 年 11 月～12 月に千葉県飯岡地の船曳で獲れたカタクチシラスである。

Table 8. Comparison of standard vertebral counts with ones measured by E. Samples were caught off Iioka on November to December, 1955. Equivocation $H_y(x)$ is not negligibly small, though $H(x)$ almost equals $H(y)$. This is interpreted that mean value of vertebral count is not so reasonable as to classify stocks of fish populations. Entropy may be considered to be a factor used for that purpose.

脊椎骨数 Vertebral count	度数 (標準 S) Frequency (S)	度数 (測定者 E) Frequency (Observer E)
44	1	1
45	22	25
46	11	8
$H(x)$	1.083	
$H(y)$		0.967
$H_y(x)$		0.389
R		0.693

ある。

第 8 表は 1955 年 11 月～12 月に千葉県飯岡地先の船曳によるカタクチシラスについての専門家及び素人が測定した脊椎骨数の頻度分布である。素人の算定と専門家のそれとは少しの誤差があった。これは写真の不鮮明に起因している。この場合の $H(x)$, $H(y)$, $H_y(x)$ 及び R は第 8 表に示す。分布或は平均値は似ていても情報量は大きく失われている。普通このような場合には，その平均値 (m) や分散 (σ^2) を求めてその値の違いによつて群の判別等に使用するが，統計量としての m , σ^2 と $p(i)$ とは前にも述べたように同じ情報を与えないのである。だから平均脊椎骨数のみによつて論ずるのは危険がある。 $p(i)$ の値そのものに意味があつて平均値は無意味なことがあるか



第 8 図 1951 年南海区のマイワシ (当才魚) の脊椎骨数のエントロピー。各標本は 20 尾づつである。点線で示してあるように 3 つのレベルに分類される。

Fig. 8. Entropies of vertebral count of sardine (0-age) caught in Nankai region in 1951. Each sample consisted of 20 individuals. Entropies are classified into three levels as shown by dotted lines.

も知れないのである。そこで脊椎骨数の目安としてエントロピーを採用するのも一方法と思われる。第8表のエントロピーは 1.083 bit/脊椎骨 となる。参考までに以西底魚の脊椎骨数⁸⁾のエントロピーは大体次の第9表ようになる。測定尾数の少ないものもあるのでかなりの標本誤差が含まれていると思われるのでこの点は注意を要する。エントロピーによる方が平均値によるより差が大きくなり判別しやすくなるだろう。海域により脊椎骨数の分布に変化があるか否かが従来研究されていた題目であるが、魚種間にあてはめて何故魚種間に相異があるかを追求するのも興味あることであろう。

マイワシ脊椎骨数の分布型の類型比較に χ^2 検定を使う場合とエントロピーで比較する場合と対照してみると第10表のようになつてエントロピーで比較する方がその差がはつきり分るのではないと思われる。資料は 1951 年の南海区のマイワシ(当才魚)である。 λ^2 検定においては標本番号 1, 17, 18, 19 を B 群, その他を A 群と分類しているが(田村の χ^2 検定法の扱い方には少し疑問の点があるが)⁹⁾¹⁰⁾, エントロピーによれば第8図に示すようにエントロピーが 1.5 以上,

第10表 南海区で 1951 年に獲れた 34 群のマイワシの脊椎骨数分布の χ^2 検定による分類とエントロピー。エントロピーによる分類と χ^2 のそれとは一致しない。第12図参照

Table 10. Classification of sardine by χ^2 -test of distribution of vertebral count and calculation of entropies. Samples were caught in Nankai region in 1951. Classifications by entropy is not identical to those by χ^2 -test. See Fig. 12.

		各 標 本														Sample														Entropy						
No	No	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	1	17	18	19	
2	3																																		1.513 1.361	
4	5																																		1.722 1.571	
6	7																																Δ	Δ	Δ	1.234 1.234
8	9																															Δ			1.469 1.461	
10	11																															Δ			1.219 1.188	
12	13																															Δ	Δ		1.141 1.076	
14	15																															Δ	Δ	Δ	1.648 0.722	
16	20																															Δ	Δ		0.831 1.000	
21	22																															Δ	Δ		0.993 0.971	
23	24																															Δ			1.437 1.234	
25	26																															Δ	Δ		1.234 1.219	
27	28																															Δ	Δ		0.934 1.188	
29	30																															Δ	Δ	Δ	1.141 0.881	
31	32																															Δ	Δ	Δ	1.076 0.811	
33	34																															Δ	Δ	Δ	0.992 1.157	
1	17																																		1.337 0.934 0.971 0.993	

約 1.2 及び 1.0 以下の 3 群に類型化されるようである。一般的に $H > 1.5$ は分布が広く $H < 1.0$ はせまいと言える。

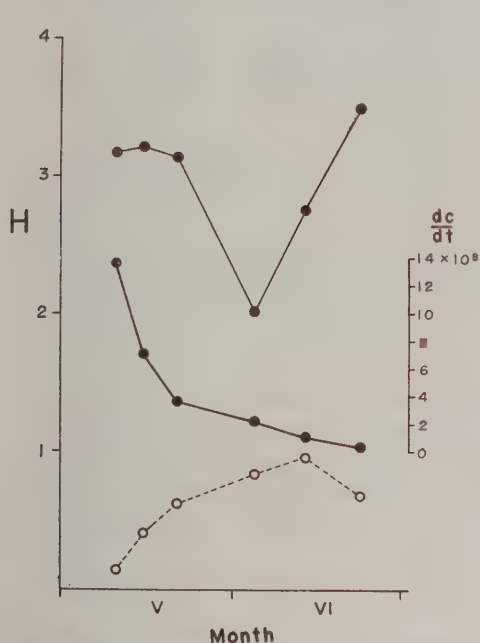
6. 体長組成のエントロピー

体長組成の分布も、いくつかの区間に体長を切つて度数分布としてあらわすのが普通である。体長区分 i にあつたものが次には成長して体長区分 j に移行する。この確率が第2節の $p_i(j)$ にな

るから $H(x), H(x, y), H(y), H_x(y), H_y(x)$ が同じようにして計算される。成長によつてかく計算されたエントロピーは、もしも同一魚群から発生して同一環境のもとに成長したものであればエントロピーは smooth な時間的変化をする筈である。

1951 年舞坂のカタクチについて体長組成について調べてみる。体長 35 mm 未満は 2 mm 間隔, 35 mm 以上は 5 mm 間隔で度数分布は与えられている。第 9 図の太い実線は漁獲量, 細い実線は度数分布に従うエントロピー H , 点線は 35 mm 未満と以上とのみに分けた体長分布の H の変化である。 dc/dt の曲線と比べてみると特に 35 mm で分けた分布による H は smooth に変化していて、この dc/dt は同一魚群によるものと相像される。この場合の判定の基準となるものは H が増えるか減るかではなくて一様に変化しているか否かによつて定まる。例えば全部が 35 mm 以下ならば H は 0 であるが、大きくなるにつれて H は大きくなり 35 mm 未満と以上とが同数の場合に最も H は大きく、それ以上に魚群が成長すると H は又減り始め全部が 35 mm 以上になれば H は再び 0 となる。

第 10 図は 1952 年の舞坂のしらすであるが、 dc/dt の変化に比べて H の変化はいずれも規則



第 9 図 1951 年舞坂のカタクチイワシの体長組成のエントロピーの時間的変化

太い実線：漁獲量の変化

細い実線：体長組成が 2 mm 間隔の場合のエントロピー

細い点線：35 mm 未満と以上とに分けた場合の体長組成のエントロピー

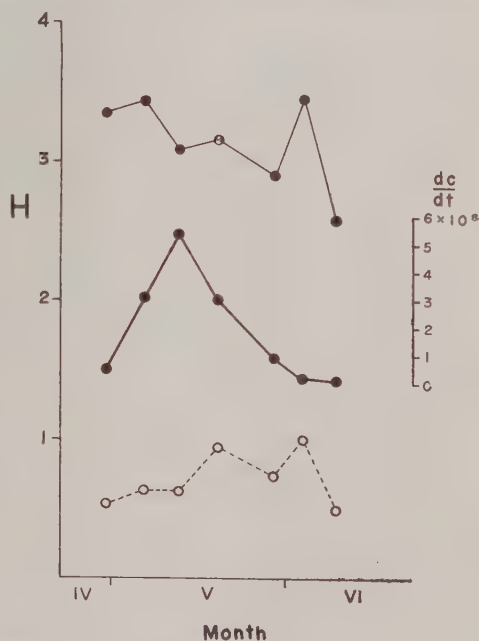
Fig. 9. Daily change in entropies of body length distribution of anchovy landed at Maisaka in 1951.

Thick solid line : day-by-day catch, dc/dt .

Fine solid line : entropies (H) of body length distribution at 2 mm interval.

Fine dotted line : entropies (H) of body length distribution divided by 35 mm.

As the change of entropies is smooth, anchovy grown up in this region are supposed to be the same school.



第 10 図 1952 年舞坂のカタクチイワシの体長組成のエントロピーの時間的変化。説明は第 9 図と同じ。

Fig. 10. Daily change of entropies of body length distribution of anchovy landed at Maisaka in 1952. See Fig. 9 for legend. As the change of entropies is not so smooth, schools of anchovy appeared successively in the year are supposed to be different from one another.

的ではないので同一魚群によるものと考えるのは無理であろう。(但し 標本抽出誤差が大きければこの限りではない。) このようにして、体長組成のエントロピーの変わり方によつて魚群の判別がある程度可能である。同じことは年令組成等についても言い得る。

7. む す び

体長組成や年令査定等の魚体測定に際しては、標本を得る時に標本誤差が生じ、その標本を測定する時に測定又は実験誤差が入ってくる。この過程は通信理論・情報理論において信号が通話路を通る時に雑音が入り込んで、雑音で初めの情報が失われた信号を受信者が受けることに相当すると考えられる。このように考えることによつて誤差とか個人差とかの概念が総合されてながめられる。

通信理論にならつて、情報量：エントロピー・あいまい度・通話路容量等の定義をしてその考えをうることによる年令査定に適用して個人差によつてどのように自然界の持っている情報が失われるか及びどのような測定者によつて失われる情報が最小になるか等を求めてみた。又脊椎骨数分布と体長組成のエントロピーによつて魚群の判別についての1つの目安を得るのではないかと思われる。

終りに、計算・製図等の労をわずらわせた嶺山美和子及び資料の提出に協力された林繁一・近藤恵一の諸氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 山中一郎：体長組成に際して現れる統計量の生物学的意味について（予報），日水誌，**19**，275～278（1953）。
- 2) 田中昌一：測定誤差の頻度分布への影響Ⅰ．日水誌，**20**，263～267（1954）。
- 3) GULLAND, J. A., : Estimation of Growth and Mortality in Commercial Fish Populations, *Fishery Investigations*, **18**, 17～23（1955）。
- 4) 新村大三郎：五官判定の統計的解明（五官判定に対する個人誤差と一持性の検定），日水誌，**20**，1039～1043（1955）。
- 5) HICK, W. E., : *Trans. Soc. Instr. Tech.* **4**, 67（1952）。
- 6) 池田郁夫・最首光三：年令査定について，底魚資源調査研究連絡 No. 12, 2～10（1952）。
- 7) 真道重明：輪数査定における不一致の統計的観察，底魚資源調査研究連絡 No. 17, 43～53（1953）。
- 8) 池田郁夫：東海・黄海産各種底魚類の脊椎骨数について，底魚資源調査研究連絡 No. 22, 49～63（1954）。
- 9) 田村 修：本邦産マイワシの研究Ⅴ．脊椎骨組成の χ^2 比較の研究（1），長崎大学水産学部研究報告。第2号，26～42（1954）。
- 10) 田村 修：本邦産マイワシの研究Ⅵ．脊椎骨組成の χ^2 比較の研究（2），長崎大学水産学部研究報告。第4号，77～85（1956）。

参 考 書

- 11) SHANNON, C. E., : "The Mathematical theory of Communication", University of Illinois Press（1949）。
- 12) WIENER, N. : "Cybernetics", Wiley,（1948）。
- 13) 関 英男：“雑音”，岩波全書，（1954）。

Some Considerations of the Personal Error and Precision in
Observing Biological Property of Fish in Relation
with the Communication Theory

Takeyuki DOI

Synopsis

When we want to obtain the body length distribution, age-composition and so on, we must consider some errors to be likely involved in the course of study such as sampling error in sampling commercial catch and experimental error in measuring of observing morphological characters of fish. The process of an error may correspond to the transmission of signal from the information source to the destination by way of channel with noise. Received signals, being perturbed by noise, will lose the information. Exactly speaking, however, information sources correspond to fish in nature, signals to morphometrics of fish, channels to observers, received signals to data obtained, and noises to personal or experimental errors. Under these considerations, concept of experimental or personal errors will become clear on an extensive scale and can be also applied to fishery problem.

Applying the definition of amount of information, entropy (eqn. 3), equivocation (eqn. 7), rate of transmission (eqn. 9, Fig. 2) channel capacity (eqn. 10), etc. of communication or information theory, the writer has treated the age-determination problems concerning : how many amounts of information will be lost in observing or measuring by the observer, and what kind of an observer will be adequate to obtain the data with minimum loss of information (Figs. 1, 3 to 7, Tables 1 to 7).

It may be said that entropies of distribution of vertebral count (Tables 8, 9 and 10, Fig. 8) and of body length (Figs. 9 and 10) will become a criterion of fish school in separating their races.

See the explanations on figures and tables for the details of discussions.

陸奥湾産小中羽マイワシの漁獲量について

林 繁 一

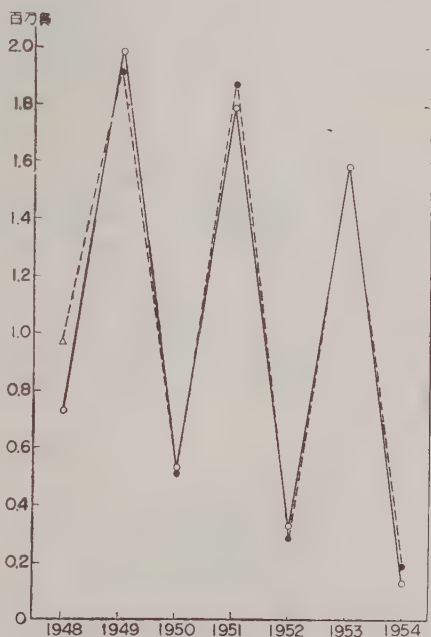
近年におけるマイワシ、カタクチイワシの主漁獲物は0年魚であり、その資源動態の追究は漁業管理上大きな意味を持つと考えられる。しかしこの時代の若年魚は地域性が強く局所的に資源の特性値を求める必要がある。又その生残率の推定も高年魚の場合に比べて次の点で困難である。まず高年魚の場合には漁獲物は鱗相等で識別される幾つかの年令群からなっており、各年令群の間に来游時期の変動がかなりあつても年間総漁獲物の年令組成を比較すれば生残率を求める事が出来る。しかし0年魚のみについて考えると、年令の単位は少くとも月でとらねばならず漁獲物が略均一な系群からなる場合には月別漁獲量の比較により生残率を求め得るが、2以上の系群からなる場合（特にカタクチイワシではこのような場合が多い）には、各系群の相対的な大きさを同一年令時の漁獲量から類推した上で、体長組成を年令組成（こゝで年令組成と云つても時間の単位は年ではなくそれ以下のもの、例えば月である）に換算して取扱わなければならない。こゝにその一例として青森県に水揚げされるマイワシ漁獲物の大部分を占める陸奥湾産0年魚について考察を行ったので報告する。

本文に入るに先立ち御指導を頂いた東海区水産研究所資源部長中井甚二郎技官に感謝の意を表する。

漁獲物の年による変動

青森県に水揚げされる0年魚は主に7月から12月にかけて小中羽として漁獲される。従つて年後半6ヶ月の漁獲量は、略0年魚のそれと一致すると考えられるが1949—1954年間に30万貫から190万貫の範囲で変動し（第1図）、さらにこの変動は隔年周期を示すようである。この変動の機構は漁況予報上重要な手懸りを与えるが現在では環境条件及び漁獲条件を解析する資料^{*)}に乏しいので、周期性を統計的に確めるに留めた。

先ず年漁獲量の変動傾向を知るために3点移動平均^{**)}を求めて考察すると、有意な漸減傾向が認められる。この回帰直線からのふれを、偶数年、奇数年に分けると、ふれの年に対する相関比は0.996で上述の周期は極めて有意であり、この



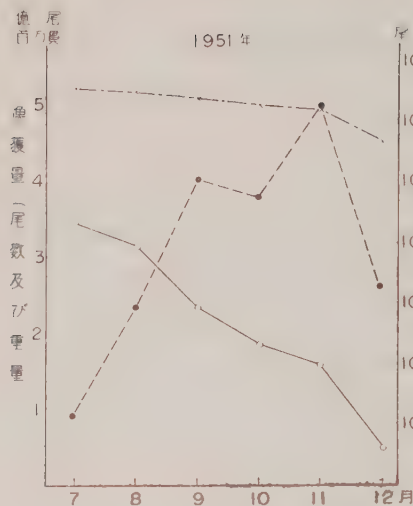
第1図 青森県7～12月マイワシ漁獲量、1949～1954年
附 1948年7～12月イワシ類漁獲量
●マイワシ漁獲量、△イワシ漁獲量
○マイワシ漁獲量計算値（本文16頁参照）

1956年11月19日受理 東海区水産研究所業績A第35号

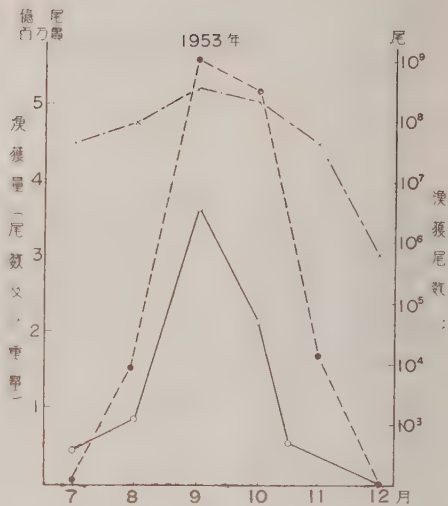
* 青森水試（1956）では、北部日本海における初夏の海洋条件によつて稚魚の来游状況が大きく影響されるのではないかと想定している。一方同方面の主漁具は定置網であるから、漁獲量は漁獲努力量よりも魚の来游状態を支配する環境条件によつて大きく影響されると考えるのが妥当である。

** x 年の漁獲量およびその3点移動平均値を夫々 y_x , $\hat{y}_x$ で表わす。ここでは

$$\hat{y}_x = \frac{y_{x-1} + 2y_x + y_{x+1}}{4} \text{ とした。}$$



第2図 青森県の定置網による0年マイワシ月別漁獲量
○—漁獲尾数 対数で示した漁獲尾数 —●—漁獲重量



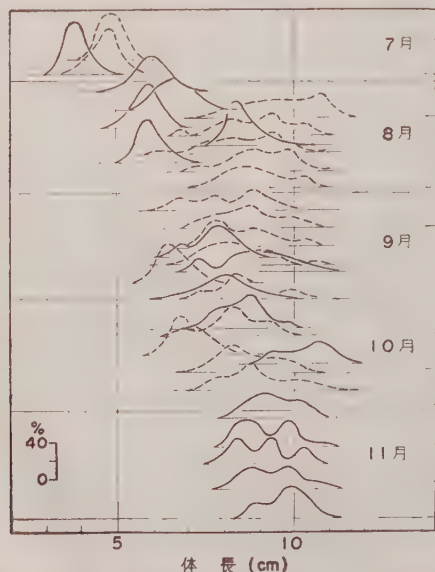
6ヶ年間の漁獲量は次式で近似される。

$$\hat{Y}_x = 1,104.0 - 98.5(x - 1951) + 679.5 \times (-1)^{x-1}$$

ここで $\hat{Y}_x$ は漁獲量推定値, x は西暦年数, 漁獲量の単位は千貫である。

この回帰式は 1948 年の同県鰻類漁獲量が極めて少かつたこととは一致するが, 1955 年の不漁とは一致しない。

次に豊漁年について月別漁獲量をやや詳細に述べる。重量で表わした最大漁獲量は何れの年にも秋以後に見られるが, かなりの変動を示し 1949 年には 12 月, 1951 年には 11 月, 1953 年には 9 月である (第2図および NAKAI and HAYASHI, 1955 の第2図)。



第3図 1953 年における陸奥湾産マイワシ漁獲日別
体長組成
——蟹田 ----油川

行われた後の2ヶ年について月別漁獲尾数を比較すると両年の差は更に明瞭となる。即ち1951年では7月に最大の漁獲が見られその後単調に減少しているが, 1953年では9月における漁獲尾数が最大でそれ以前では単調増加, 以後では単調減少を示している。月別漁獲尾数を対数で示すと1951年には7月から11月までは略直線的に減少しているが, 1953年では9月以後においても減少傾向は不規則である (第2図)。この違いは, 両年における魚群の来遊状態が相互に異つていて 1951 年には7月に大量の小形魚が湾内に入り成長しつつ引き続いて漁獲されたのに反し, 1953年には幾つかの系群が次々と漁場に添加されある大きさに達すると逸散したために起つたと想像される。

この相違は体長組成の季節的推移から一層明瞭に認められる。すなわち 1951 年の0年魚では体長組成に現われたモードの位置は月の進む

にしたがつて順調に右方に移動し月別平均体長から容易に成長式を推定し得た。1953年には蟹田および油川で調査が行われたが両水揚地における体長組成は極めて異り、蟹田では7月から11月迄規則的な体長の増加が見られたのに反し油川の漁獲物は8—10月の間に略同じ大さの魚群により占められていた(第3図)。詳細に述べると蟹田における体長のモードは7月に3—4cm, 8月に5—6cm, 9月に6.5—7.5cm, 10月に8—9cm, 11月に8.5—10cmで月別平均体長は、1951年級と同様一分子反応曲線の定差図を満足する。同時に行われた脊椎骨数調査結果を他の東北・東海区の水揚地で得られたものと比較すると、蟹田に水揚げされたものの平均骨数は他の地方のものより著しく高いが、その水揚地内変動は認められない(第1表)。

第1表 1953年における東海、東北海区産0年マイワシの平均脊椎骨数およびその分散分析

地 域	平均脊椎骨数および 標準偏差	標本数	平均脊椎骨数の分散分析			
			変 因	自由度	平均平方	
陸 奥 湾	50.75±0.63	320	地 域	4	5.630***	
鹿島灘・九十九里浜	50.56±0.72	27	誤 差	499	0.403	
東 京 湾	50.40±0.72	40	地域内標本	36	0.436	
駿 河 湾	50.45±0.58	53	個 体	463	0.400	
渥 美 湾	50.61±0.58	64				

*** は 0.1% 以下の危険率における有意差を示す。

すなわち体長組成からも、脊椎骨数からも蟹田に水揚げされた漁獲物が異つた系群から獲られたものであるとは云い切れない。なおここに得られた骨数平均値 50.75 は日本海中部以西の漁獲物のそれとはもとより近接した北海道産のそれに比べても高い。一方油川では脊椎骨数の調査は行われなかつたが、7月に4—5cmのモードが現われ、8月に8—9cmとなつた以後10月迄引き続きこの大さのものが主群を占め、明らかに漁業の対象となつた系群が交替したと云える。

以上を要約すると1951年に漁獲された0年魚は比較的均一な組成であつたのに反し、1953年におけるそれは数個の系群から獲られたものであり、その一つは蟹田で引き続いて水揚げされたと云える。なお後述の1954年の漁獲物に見られる通り凶漁年における組成が極めて複雑である事は注目要する。

成長曲線の推定

当方面の0年魚の成長が一分子反応式 $l = l_{\infty} \{1 - e^{-k(t-t_0)}\}$ で近似されることは既に述べた。なおここで $l_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} l$, k は月成長係数, t_0 は孵化時刻(単位は月)である。蟹田に水揚げされた1953年級について、先に述べた方法(NAKAI and HAYASHI, 1955)で常数を求めると

$$l = 12.63 \{1 - e^{-0.35(t-6.0)}\}$$

となり、1951年級の0.36に極めて近似した成長係数を示すことが注意される。この値の変動状態を調べるために1954年級についても検討を行つた。1954年における陸奥湾の漁獲量は前述の通り少くそのために標本抽出も必ずしも規則的に行われなかつた。この標本抽出上の欠陥もあつたと思われるが体長組成の季節的変動は極めて複雑であつた。しかし標本別平均体長からは不明瞭乍ら2つの成長傾向が認められる。青森水試(1955)では大型群をA、小型群をBとすると夫々

$$l_A = 44.232 \log_{10} x - 34.880$$

$$l_B = 48.787 \log_{10} x - 41.157$$

(ここに x は暦による月数)

にしたがつて成長しさらにAの平均脊椎骨数がBのそれより有意に高いと発表している。過去の資料との比較の便宜上 l_A から一分子反応式の常数を求めると

$$l_A' = 14.6 \{1 - e^{-0.31(t-6.6)}\}$$

を得る。BはAよりも約20日すなわち0.7ヶ月遅く発生したと推論されているのでこの群の t_0 を $6.6 + 0.7 = 7.3$ とし2本の成長曲線を求め、これらと平均体長とから各標本を改めてA', B'

第2表 1954 年における陸奥湾産0年マイワシの平均脊椎骨数と分散分析

変 因	自由度	平均平方
系 群	1	4.475**
系群内標本間	69	0.555
水揚げ月間	16	0.226
水揚げ月内	53	0.654***
個 体	868	0.280

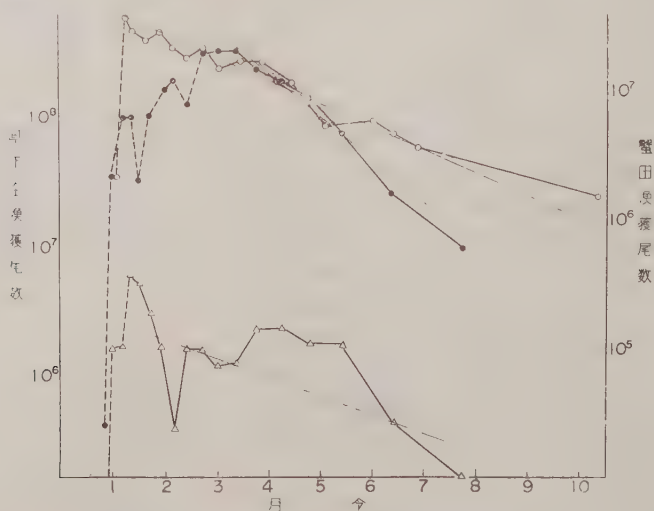
** および *** は夫々 1% および 0.1% 以下の危険率における有意差を示す。

資源調査においても重要ではあるが、漁獲の状態によつては困難になることはさきに述べた通りである。この点に関して体長組成調査が比較的充分に行われた 1951 年および 1953 年の漁獲物について検討した結果を述べる。

1951 年には体長組成と年齢組成の両方から系統、漁獲の対照となつたと想定されさらに月別漁獲尾数の対数が 7 月から 11 月迄略直線的に減少したことは先に述べた通りである。この場合には (1) 漁業が資源から random に漁獲を行い、(2) 自然死亡率と漁獲死亡率とが一定でかつたと仮定すれば、月死亡係数 λ は上記直線の勾配の絶対値として求められ、この資料については 0.355 となる。しかしマイワシ 0 年魚においてもこのように単一な系群のみが引き続いて漁獲の対照となつた場合が多く、ウマクマイワシでは魚群の区別が見られる場合が普通で成長曲線から体長組成を年齢組成に換算する必要がある。

成長が直線でない場合の体長組成の解析は既に吉原 (1952) および佐藤 (1953) によつて夫々 logistic 曲線及び分子反応曲線によつて報告されている。しかし前者が用いた成長曲線は陸奥湾産 0 年魚には当てはまらない。また後者の方法に最小自乗法による平均成長曲線とその信頼限界との計算を含み、共にここに用いるのは不適当である。従つて成長が分子反応曲線で近似される場合の簡単な方法を考察した。

上記の 2 つの仮定に加えて (3) ある時刻 t_0 に産れたものは全て t_0 時間後に漁場に入り、(4) その体長は標準偏差に成長量に比べて極めて小さく仮定すると、ある体長 l を持つ魚の年齢 $a = t - t_0$ は成長函数 $f(t)$ の逆函数 $g(l)$ で示される。こゝでは $f(t) = l_{\infty}(1 - e^{-kt})$ であるか



第4図 青森県産0年マイワシ月令組成 (c%)

—○— 1951 年全漁獲物 —●— 1953 年全漁獲物 —△— 1953 年蟹田漁獲物

に分け脊椎骨数を比較すると前者の平均は 50.73 で後者の平均は 50.58 よりも有意に高い (第2表)。

一方群内標本間の差も有意であるので、この成長式が必ずしも同一群に属する魚の成長を示すとは断定出来ないが、成長係数はやはり 0.31 で先の 2 つの年級の値に近い。

生残率の推定

生残率の推定は資源解析の第 1 段階であり鰹

ら、 $g(l) := \frac{\log \frac{l_{\infty}}{l_{\infty}-l}}{k}$ である。時間の原点を t_p に移し、 $a' = t - t_p$, $a_p = t_p - t_0$, $\exp(-ka_p) = A$

とおけば、漁場に入ってから経過時間 a' は、 $\frac{\log \frac{Al_{\infty}}{l_{\infty}-l}}{k}$ となる。

時刻 t_p 以後前記の仮定 (1) および (2) がみたされていれば、 u -体長階級 ($l_u \sim l_{u+1}$) に属する漁獲尾数および時刻 t_p における漁獲尾数の期待値をそれぞれ C_u および c_p とおくと

$$C_u = \frac{c_p}{k(Al_{\infty})^{\frac{\lambda}{k}}} \int_{l_u}^{l_{u+1}} (l_{\infty} - l)^{\frac{\lambda}{k}-1} dl$$

の関係が成り立つ。したがって各体長級について得られた連立方程式より最小自乗解から死亡係数は推定されるが、計算は極めて煩雑となる。

一方 C_u は u -体長階級を経過するに要する時間

$$g(l_{u+1}) - g(l_u) = \frac{1}{k} \log \frac{l_{\infty} - l_u}{l_{\infty} - l_{u+1}}$$

に獲られた魚の数であるから、これを経過時間で除した商 c_u は近似的に時刻 $a'_u = \frac{1}{k} \log \frac{Al_{\infty}}{l_{\infty} - l_u}$

$+ \frac{1}{2k} \log \frac{l_{\infty} - l_u}{l_{\infty} - l_{u+1}}$ における資源量に比例する。故に $\log c_u$ と a_u との間に直線関係が成り

立てば、前者の後者に対する勾配が瞬間死亡係数となり簡単に計算し得る。但し仮定 (4) の l_{∞} に近い大きさに成長した魚については近似の程度が悪くなるので、ここでは最大体長階級を計算から除いた。

両年級漁獲物の $\log c_u$ を求めると、1951 年級では 4cm 級 (年令約 1.2 ケ月)、1953 年級では 8.5cm 級 (約 3.2 ケ月) から減少傾向を示し月死亡係数は夫々 0.35 および 0.85 である (第 4 図)。1953 年に油川に水揚げされたものは異つた魚群から獲られているので蟹田のもののみについて計算すると、点は散らばるが 4.5cm 級 (約 1.3 ケ月) から減少し、 λ は約 0.34 である。ここに採用した仮定 (4) は必ずしも妥当でなく将来修正を要し又各常数の推定値の精度も必ずしも高いとは云えないが両年の同一魚群の死亡係数推定値が互いに近似し、又月別漁獲尾数から求めた値にも近いことに注意されたい。なおこれ等の値が実際の資源状態をよく表わしていると仮定すると 7 月中旬から 12 月中旬迄の生残率は 17% となる。又油川の各系群の大きさが均しければ 8-9cm 以上の月逸散係数は約 0.50 となる。

要 約

1. 青森県における小中羽マイワシは主に陸奥湾の定置網で水揚げされその漁獲量は 1948—1954 年間には見掛け上明瞭な周期を示したが、この周期は 1955 年には見られなかつた。
2. 当方面の 0 年マイワシの成長は一分子反応式で近似されその月成長係数は約 0.35 である。
3. 成長曲線と体長組成とから死亡係数を求める簡単な方法を述べた。それによると 1951 および 1953 年の同一系群の月瞬間死亡係数は約 0.35 であり、魚群構成の単純であつた 1951 年級魚の月別漁獲尾数から求めた値と略々一致する。

文 献

青森県水産試験場

1955. 鯔資源委託調査経過報告, 1954. 4—12月 謄写刷.

1956. 沿岸資源委託調査経過報告 (鯔), 1955. 4—12月 謄写刷.

NAKAI, Z. and S. HAYASHI

1955. Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Bull., 9.

農林省統計調査部

1950. 農林統計表, 第 25 次.

1953~1955. 海面漁業漁獲量統計表, 昭和 26—29 年 (農林水産統計資料, Nos. 17, 21, 56, 75.)

農林省統計調査部青森県事務所

1953, 1954. 青森県海面漁業漁獲統計表, Nos. 1, 2.

佐藤猛郎

1953. 口水会誌, 18 (10): 443—448.

東海区水産研究所

1951. 昭和 25 年度全国鯔漁獲量統計, 未完, 改訂 1. 謄写刷.

1953—1956. 東海区, 東北海区鯔資源調査資料, B集, 昭和 26 年—29 年, 謄写刷.

印刷中 鯔資源調査資料, B集, 昭和 24, 25 年度.

吉厚友吉

1952. 口水会誌, 17 (11): 363—366.

On the Catch of 0-age Sardine in Mutsu Bay

Shigeichi HAYASHI

Synopsis

1. Of the sardine landings in the Aomori Prefecture, the amounts of 0-age fish chiefly seized by set nets in Mutsu Bay fluctuated at two-year-interval for a period between 1948 and 1954. The cyclic abundance was statistically established though it was not observed in 1955.

2. It has been affirmed that growth trend of the young fish could be expressed by a monomolecular reaction curve of which monthly growth coefficient was around 0.35.

3. A method has been given to convert length composition of the young fish into age composition for estimating of the total mortality rate. Monthly instantaneous mortality coefficients of both the 1951- and 1953-year-classes were estimated around 0.35 with the methods, resembling the coefficient of the former class calculated on the basis of the monthly catch.

GROWTH OF THE JAPANESE ANCHOVY -III

Vertebral Counts of the Postlarvae

Shigeichi HAYASHI and Hideya SUZUKI

Introduction

The mean vertebral counts of the Japanese anchovy, *Engraulis japonica* (HOULTUYN), have been regarded to differ considerably depending on size of fish and fishing season but not on locality. The validity of the mean counts has been established as an indicator to segregate the young fish, smaller than 9 cm in body length, into different categories of age in term of month. The size-count relationship like this, however, becomes obscure when the fish attain about 10 cm in the length. It has been pointed out that the change in size-count relationship according to growth of fish may be attributable to mixture of broods as a result of decreasing growth rate in large fish (HAYASHI, 1955). To evaluate the variability of the mean counts among the fish differing in hatching season and locality, an investigation has been undertaken with the postlarvae landed at several ports chiefly in the year of 1954. Significance of commercial fishing for this tiny fish in Japan has been mentioned somewhere else (NAKAI and others, 1955).

We wish to express our deep appreciation for the guidance and encouragement given by Mr. Z. NAKAI, Chief Biologist of the Marine Resources Section, Tokai Regional Fisheries Research Laboratory. Thanks are also due to many people who have given valuable aids in connection with the present study. A part of the data on which this study has been based was provided from samples collected by the staffs of Choshi Branch of the Chiba Prefectural Fisheries Experimental Station and the Aichi Prefectural Fisheries Experimental Station according to the program of the Cooperative *Iwashi* Resources Investigations. Another part was those reported from Totoro Branch of the Nankai Regional Fisheries Research Laboratory which also has participated in the investigations. Mr. M. Ishida of the Marine Resources Section gave us kind advice in preparing the English manuscript.

Material and Method

As mentioned above the materials were provided from two sources : the one collected by the staffs of the two PFE Stations and counted in the Tokai Laboratory and the other reported from Totoro Branch of the Nankai Laboratory. A description is to be made about procedures both of sampling and of preparation carried out in the Tokai Region where stress of the survey was directed to the landings on Iioka (Lat. 36°N, Long. 141°E), and Akabane (Lat. 34°N, Long. 137°E). Although efforts were made to conduct systematic sampling at 10-day-interval, field performance was modified to some extent. However, this does not seem to have affected the conclusions that have been drawn so far.

At each port, 50—100 postlarvae were collected from a boat, preserved in 10 % formalin, and sent to the laboratory. From each sample, when it arrived at the laboratory, 20 fish were drawn at random, sorted to size groups divided by 2 mm interval in

Received November 19, 1956.

Contribution A, No. 36 from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

total length, and prepared for counting the vertebral centra with help either of X-rayed photograph for the fish larger than 41 mm in the length or of staining for the smaller.

The X-ray projector has not been suitable even for the large fish unless they were dried to some extent. The small fish comprising a greater part of the present sample were stained by a modified Mall's preparation to be photographed for examination.

According to the present techniques of staining and photograph, the specimen is first put in running water for about 24 hours to eliminate formalin. Here it must be kept in mind that the time for washing should be modified depending on size of fish, temperature and duration of hardening, because a trace of formalin would turn the specimen brownish in the course of clearing. Then the specimen is soaked in 5 % sodium hydroxyde solution until the vertebral column becomes visible. Time required for bleaching is adjusted depending on size of the specimen and on temperature. For example, at 8°C small specimens around 15 mm in total length would be cleared in 40–50 hours, ones about 30 mm, in 85–100 hours; at 15°C, the small, 15–20 hours and the large, 40–50 hours. An attention should be paid to keep the specimen from excessive bleaching, which makes the specimen too fragile to be handled with forceps or needles. It is recommended to remove the eyeballs before bleaching for they become liable to be broken and, as it once happened, melanine flowing out of them contaminates the specimen.

The staining solution is prepared from a quarter of 1 % alizarin red S and three quarters including 1 % sodium hydroxide and 20 % glycerin. For staining, the bleaching solution is drawn off and then staining solution is slowly added. The specimen is left in the solution for 24–70 hours until the skeletal structures turn to deep red. Then the old solution is drawn off and 50 % glycerin solution is slowly added.

When muscle structures of the specimen become transparent in 10–30 hours after, the specimens are placed on a glass plate and covered by a deck glass with medium of 50 % glycerin. The specimens prepared like this are suitable to be photographed using a standard enlarger. It gives better results to remove pectoral fins, opercular bones and muscle structures before mounting. The vertebrae which are defined as all the segments between atlas and urostyle inclusively are counted from the photograph prepared either by X-ray or by staining mentioned above.

The data obtained at Totoro (Lat. 32°N, Long. 132°E) were made available in almost the same way with those in the Tokai Region.

Result

Vertebral counts of the postlarvae landed on the Tokai Region ranged from 43 to 47. A majority of the specimens were found with 45 vertebrae and only a few had 43 or 47 (Table 1). The postlarvae captured in the waters near Totoro indicated similar composition of the counts, though there appeared no fish with 43 vertebrae.

Among the fish which were collected in the same month at the same port, and had total length ranging between nearly 28 mm interval, size-count relationship was not affirmed.

Table 1. Vertebral count frequency of anchovy larvae landed at Iioka and Akabane.

Vertebral counts	43	44	45	46	47	(Total)
Number of fish	1	31	472	153	3	660
Percentage	0	5	72	23	0	100

This finding agreed with the result about the postlarvae landed in Ibaraki Prefecture (Ibaraki PFE Station, 1956). It has been reported that the vertebrae of the anchovy have been in full number for the fish approximately 9 mm in body length (YOKOTA, 1953), though the morphological differentiation has been incomplete until the fish has attained 50 mm (ITAZAWA, 1954). The Pacific herring was also found with complete number of vertebrae at the total length of 28 mm, while the ossification was proceeding (GWYN, 1940). As to the jack mackerel and the hake in California waters, it has been described that the vertebrae have been fully developed in number when these fishes have grown up to 9-10 mm in body length (AHLSTROM and BALL, 1954; AHLSTROM and COUNTS, 1955). As far as total number of vertebral segments are concerned, therefore, it may be said that the postlarvae under study, total length of which ranged from 15 to 47 mm, have acquired the same number with those of the adults. For this reason, size of fish has not been taken into account.

The mean counts by sample, range of which extended between 44.90 and 45.70, have been examined with three criteria; months and ports, and samples within a cell. Analysis of variance was carried out by a least square method which was to fit the mean counts of each cell to the following equation, because the numbers of individuals within a cell differed one another.

$$y_{ij} = a + L_i + M_j$$

where y_{ij} : mean counts of postlarvae landed at i -th port, in j -th month,

a : grand mean of the counts,

L_i : port deviation of the counts at i -th port, $\sum_i L_i = 0$,

M_j : month deviation of the counts in j -th month, $\sum_j M_j = 0$.

As the mean squares both of interaction and of samples within a cell were negligible, the sums of squares due to these sources were pooled with that due to individuals within a sample. The mean square based on the port was not so large as to be significant, though the monthly means at Iioka were always higher than those at the two southern ports (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., 1955). On the other hand, difference by month was highly significant. The monthly means at each port were high in the spring, suddenly lowered in the summer and increased again in the late fall (Table 2 and Figure 1).

Table 2. Analysis of variance of mean vertebral counts of postlarval anchovy landed at Iioka, Akabane and Totoro.

Source of variation	d. f.	Mean square
Port	2	0.4530
Month	11	1.7604***
Errors	1,366	0.2687
Interaction	8	0.1581
Sample within a cell	47	0.3005
Individual	1,311	0.2683

In tables 2-5, significant difference at a probability is denoted as:

* less than 5%, ** less than 1%,

*** less than 0.1%.

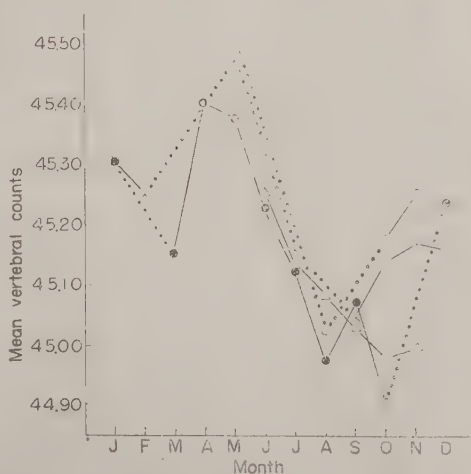


Fig. 1 Monthly means of the vertebral counts of the postlarval anchovy landed at four ports
 —○— Iioka —●— Akabane
 —×— Totoro —△— Hikari

Above findings, agreeing with previous studies, have been attributed to seasonal fluctuation in water temperatures during incubation periods of the fish. If the meristic character of fish is determined by the environmental condition in the spawning ground, an examination of correlation between the character and the condition may reveal age of the fish at which they were captured. For instance, it may be said that captured postlarvae are a month old, if the character is indicative of extremely high correlation with the environment at the time a month earlier than the fishing.

Unfortunately, measurements of temperature in the spawning grounds, however, were not accumulated enough to permit calculation of the correlation coefficient with the vertebral counts. On the other hand, it should be noted that the above correlation may be approximated by that between the counts and any other measurement which has fluctuated in a seasonal trend similar to the temperature in the spawning grounds. For these reasons, an examination was undertaken on the fluctuation of surface temperatures recorded by lighthouses in the neighborhoods of the capes including Nojima Saki (Lat. 35°N , Long. 140°E), Daio Saki (Lat. 34°N , long. 137°E), Shio-no-Misaki (Lat. 33°N , Long. 136°E), Muroto Saki (Lat. 33°N , Long. 134°E) and Kura Saki (Lat. 32°N , Long. 131°E). When measured at 5-day-interval and averaged for each month, these series of thermal data showed a similar seasonal fluctuation with each other and with those at stations occupied in Enshu Nada, (Lat. $34^{\circ}30'\text{N}$, Long. $137^{\circ}40' - 138^{\circ}10'\text{E}$), from which a great amount of the postlarvae have been landed. A multiple correlation coefficient as high as 0.97 was obtained with the series of data available from the four lighthouses except Nojima Saki's in which vicinity

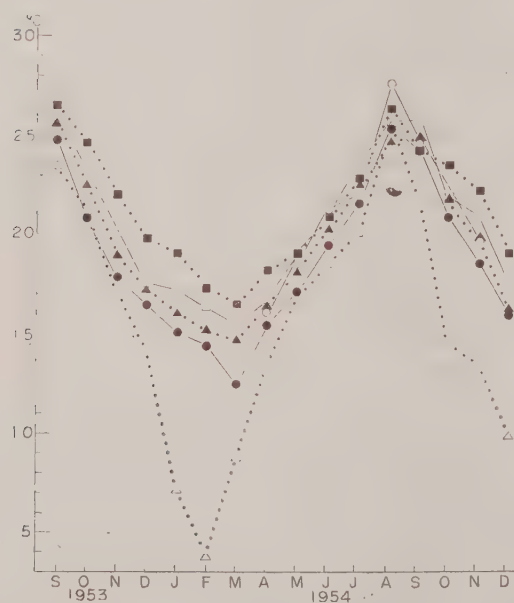


Fig. 2 Monthly means of the surface temperatures at six localities
 —■— Cape Kura Saki (Lat. 32°N , Long. 131°E)
 - - - ■ - - Cape Muroto Saki (Lat. 33°N , Long. 134°E)
 ...△... Cape Shiono Misaki (Lat. 33°N , Long. 136°E)
 —●— Cape Daio Saki (Lat. 34°N , Long. 137°E)
 ...△... Cape Nojima Saki (Lat. 35°N , Long. 140°E)
 —○— A Staion in Enshunada (Lat. $34^{\circ}32'\text{N}$, Long. $138^{\circ}14'\text{E}$)

temperature in February was as low as 3.9°C , inhibiting the fish from spawning (Figure 2). The extraordinarily high correlation might be due to far-reaching influence of the Kuroshio sweeping along the Pacific coast.

For this reason, it may be reasonable to expect that series of thermal data at any of those stations have reflected general fluctuations in temperature conditions of the spawning grounds in the Pacific waters. To calculate the correlations, therefore, the counts of the postlarvae at Akabane and Totoro have been corresponded to the temperature at Daio Saki and Kura Saki, respectively, since both stations in each combination—Akabane and Daio Saki; Totoro and Kura Saki—are located near by one another

To begin with, examinations were made with correlation coefficients between vertebral counts of individuals

and mean temperatures in either the month of or one to four months prior to, fishing. Their squares, being unbiased measures of the intimacy between two series of data, were compared to surmise the mean age of the exploited postlarvae.

Speaking of Akabane-Daio combination, the square increased from 0.033 for the set of both elements of the same month to a peak of 0.044 for the set of the counts of the month of and the temperature one month prior to fishing, then decreased again to 0.033 for the set of the counts of the month and the temperature of two months earlier. Though all these squares were highly significant, the temperatures in three and four month preceding to fishing did not indicate significant correlation with the vertebral counts. Another combination between Totoro and Kura Saki revealed the same trend, while the actual values of squares in this combination were smaller than the former (Figure 3). These findings seem to indicate that most of the postlarvae, nearly 30 mm in total length, were at the age from 0 to 2 months with the mean being 1 month after their vertebral centra had been destined to complete in number.

In an attempt to evaluate more accurately the influence of environmental conditions represented by the surface temperature in the vicinity of the lighthouses, the square due to the regression on the temperature was extracted from the sum of squares of the vertebral counts (Table 3). Let data of Akabane and Daio Saki be explained for example; the value is $126.7739 \times 0.043868 = 5.5613$, as the square of correlation is the ratio of variation due to the regression. It should be remarked that this value is included in sum of squares between monthly means because variation of water temperatures within a month was ignored. Then $8.3490 - 5.5613$ or 2.7877 is another part of variation between months, which is not explained by monthly difference in temperature. When the mean squares estimated from these variations were compared with that based on errors, it has been found that apparent effect of temperature was only significant source of variation between months. This status was also found with the combination of Totoro and Kurasaki. However, one has to remember that there might be some factors which affected the vertebral counts, fluctuating in a similar trend with the temperature. For instance, salinity was discovered to influence the mean counts of the Northern anchovy, *Engraulis mordax mordax* GIRARD (HUBBS, 1925). The series of salinity data at the stations mentioned above indicated the same influence on the mean counts as the temperature did. It is interesting to note that the mean squares between monthly means due to regression on salinity were as large as those due to regression on temperature (Table 3), actual estimates of the mean squares due to salinity being 6.5396 and 5.7713 for the samples at Akabane and Totoro, respectively. In addition, light intensity also fluctuates so as to change the monthly mean counts of the anchovy as described above, insofar as it is applicable for the present species that

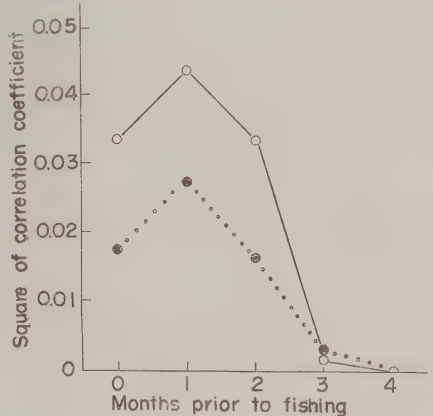


Fig. 3 Squares of correlation coefficients between vertebral counts of the postlarve and mean surface temperatures at the neighboring locality in the month of fishing or one to four months prior to fishing.

—○— Vertebral counts at Akabane and temperature at Cape Daio Saki.
—●— Vertebral counts at Totoro and temperature at Cape Kura Saki.

light appeared to be an important factor determining the mean counts of the grunion, *Leuresthes tenuis* (AYRES) (McHUGH, 1954).

Table 3. Analysis of variance and covariance of the mean counts with surface temperature in one month earlier than fishing.

Source of variation	Counts at Akabane and temperature at Daio Saki			Counts at Totoro and temperature at Kura Saki		
	Sum of squares	d.f.	Mean square	Sum of squares	d.f.	Mean square
Total	126.7739	459		211.2000	719	
Month	8.3490	9	0.9277**	7.5498	7	1.0785**
Regression on temperature	5.5613	1	5.5613***	5.7462	1	5.7462***
Residual	2.7877	8	0.3485	1.8036	6	0.3006
Errors	118.4249	450	0.2632	203.6502	712	0.2860
Sample within a month	4.5249	13	0.3481	7.0502	28	0.2518
Individual	113.9000	437	0.2606	196.6000	684	0.2874

See footnote of Table 2 for asterisks.

The fact that localities and their interaction with months were not significant sources of variation among the postlarvae in the Pacific waters would enable one to pool these data together so as to compare them with data which were prepared by the Naikai Fisheries Experimental Station, Yamaguchi Prefecture (OTSUKA and others, 1955) from the catch off Hikari (Lat. 34°N, Long. 132°E) on the Seto Inland Sea.

In a preliminary examination of the latter data, it was discovered that month was only, yet a conspicuous, source of variation of the mean counts; that the interaction with years was not significant, though the mean square was near to the significant level; and that the mean squares due to years and samples within a cell were far smaller than those due to the above sources (Table 4).

For these reasons, each group of the postlarvae from two regions, the Pacific waters and the Inland Sea, has been sorted by month, neglecting either ports or years. According to the analysis of variance with such criteria, two sources, months and its interaction with regions, had significantly large mean squares (Table 5). These findings seem to indicate that the effects of seasonal fluctuation in hydrographical conditions of the spawning grounds might remarkably differ by year and by region, while the seasonal fluctuation in the conditions was the most serious source of variations among the mean vertebral counts.

Table 4. Analysis of variance of mean vertebral counts of postlarval anchovy landed in Yamaguchi Prefecture in 1953 and 1954.

Source of variation	d.f.	Mean square
Year	1	0.4825
Month	5	1.5574***
Errors	473	0.2523
Interaction	1	0.7784
Sample within a cell	8	0.2590
Individual	464	0.2506

See footnote of Table 2 for asterisks.

Table 5. Analysis of variance of mean counts of postlarval anchovy landed in Pacific coasts and Yamaguchi Prefecture in months from June to November.

Source of variation	d.f.	Mean square
Region	1	0.3888
Month	5	2.0492***
Interaction	5	1.3972***
Errors	1,368	0.2451
Sample within a cell	49	0.2118
Individual	1,319	0.2464

See footnote of Table 2 for asterisks.

Conclusion and Summary

A consideration has been given to the variation among the mean vertebral counts of

the postlarval anchovy to check estimated growth trends of the adult fish. As the means remarkably differ depending, not upon fishing ground, but upon season, being the highest for fish caught in April and May and the lowest for those in the summer or fall months, a previous conclusion on growth trends of the fish in the first year of their life (HAYASHI, 1955) has been affirmed. The decline in the mean from June to July and the increase during the fall were sharp enough to suggest that significant difference of the means was expectable among the immature adults even if they were similar in size and collected at almost the same time. The abrupt change in the mean counts of the postlarvae from month to month would make the regression equation of the temperature on the counts* unreliable for estimating the hatching time of the fish. The linear regression of the mean counts on temperature in one month prior to fishing is highly significant, however. Above findings on the postlarvae indicate decline of the growth rate for the old fish, the mean vertebral counts of which showed no obvious relation with either size of fish or fishing season.

A definite explanation remains to be given for negligibly small local variation of the mean counts despite apparent differences in temperatures among waters extending from the middle of Honshu to the east of Kyushu. Let us consider about the local populations of other species of *Engraulis* which are distributed over a wide expansion of the sea. In his classical study, FAGE (1920) indicated a trend of the mean counts of the European species, *E. encrassicholus* (L), decreasing in this order of localities: Golf de Gascogne, Zuider See, the west and east parts of the Mediterranean. Though no attention was paid upon the hatching time of the fish, a fact that the fish from Golf de Gascogne were discovered with the counts fewer than those from the Zuider See, does not agree with the count temperature relationship pointed out above. Among the Australian species, *E. australis* (WHITE) there were reported three subspecies differing in some characters including the vertebral counts. In the waters covering between British Columbia and southern Baja California, at least three populations of the northern anchovy, *E. mordax mordax* (GIRARD), are believed to exist. Among two of them distributed north to northern Baja California, however, no evidence of segregation based on the mean counts of the vertebral centra could be detected (McHUGH, 1951). These facts would lead one to a presumption that the mean vertebral counts of the anchovies differ depending upon not only the environmental conditions but also a speciality inherent to the races of the species.

Providing that the temperature and salinity reflect the seasonal fluctuations in environmental conditions of the spawning grounds, the conditions which critically influence development of the vertebral column of the fish, the correlation between the vertebral counts of the postlarvae and the surface temperature or salinity seems to indicate that the fish would enter the fishing grounds at the mean age of one month after hatching.

References

- AHLSTROM, E. H. and O. P. BAILL. 1954. U. S. Fish and Wildlife Serv., Fish. Bull., 97.
 AHLSTROM, E. H. and R. C. COUNTS. 1955. *Ibid.*, 99.
 BLACKBURN, M. 1950. Aust. Jour. Mar. Freshwater Res., 1 (1) : 3—84.

* YOKOTA and FURUKAWA (1952) proposed a regression equation of the mean vertebral counts on the temperature to estimate temperature of the hatching place for a particular sample of the anchovy and then to convert the hatching time from the mean counts. Correctly, however, the equation of the temperature on the counts has to be used here.

- FAGE, L. 1920. Dan. Oceanogr. Exped. Rept., 6 (2), Bio. A 9.
- GWYN, A. N. 1940. Fish. Res. Bd. Canada, Jour., 5 (1): 11—22.
- HAYASHI, S. 1955. Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Bull., 9.
- HUBBS, C. L. 1925. Calif. Fish and Game, Fish Bull., 74.
- IBARAKI Pref. Fish. Exp. Station. 1956. *Iwashi Shigen Itakuchosa Hokoku* (Prelim. Rept. of Cooperative *Iwashi* Res'ce. Invest.), 1955 Fisc. Year (In Japanese, mimeographed).
- ITAWA, Y. 1954. Japan. Soc. Sci. Fish., Bull. 20 (7): 591—598. (In Japanese with English summary).
- McHUGH, J. L. 1951. Scripps Inst. Oceanogr. Univ. Calif., Bull., 6 (3).
1954. Copeia. 1954, 1: 23—25
- NAKAI, Z., S. USAMI, S. HATTORI, K. HONJO and S. HAYASHI. 1955. Progress Report of the Cooperative *Iwashi* Resources Investigations, April 1949—December 1951, Tokai Reg. Fish. Res. Lab.
- OTSUKA, Y. T. YATSUYAGI and A. TOMIYAMA. 1955. Yamaguchi Pref., Naikai Fish. Exp. Station, 7 (1): 17—31 (In Japanese).
- TESTER, A. L. and R. W. HIATT. 1952. Pacific Science, 6 (1): 59—70
- TOKAI Reg. Fish. Res. Lab. 1955. *Tokaiku Tohokukaiku Kankeisuiiki Iwashi Shigen Chosa Seiseki Gaiyo* (*Iwashi* Res'ce Surv., Pacific coast., Prelim. Rept.), 1954 (In Japanese, mimeographed).
- YOKOTA, T. and I. FURUKAWA. 1952. Japan. Soc. Sci. Fish., Bull., 17 (8, 9): 60—64 (In Japanese with English Summary).
- YOKOTA, T. 1953. Nankai Reg. Fish. Res. Lab., Rept., 2 (In Japanese with English summary).

カタクチイワシの成長—Ⅲ. シラスの脊椎骨数

林 繁一・鈴木秀弥

要 約

- 1954 年に太平洋沿岸の 3 水揚地, 千葉県飯岡, 愛知県赤羽根および宮崎県土々呂で採られた 1,380 尾のカタクチシラスの脊椎骨数を検討し次の結果を得た。
 - 脊椎骨数の平均値は季節により著しく変動する。
 - 水温および塩分は見掛上平均脊椎骨数の変動と密接な関係を示す。
 - 漁獲されたシラスは発生後 1 ヶ月前後経過したものと推察される。
- 上記水揚地における結果と瀬戸内海に面する山口県光市におけるそれとを比較し, 地域によつて平均脊椎骨数の季節変動の様相が異なることを知つた。
- 上述の結果から, カタクチイワシの成長は 8 cm 前後迄は著しいが, それ以後次第に衰へることを確めた。
- シラス脊椎骨の撮影方法を述べた。

サバ卵巣卵のフォルマリン固定並に 成熟についての知見

竹 村 嘉 夫

サバ *Scomber japonicus* Houttuyn の完熟卵巣卵（水子）を見受ける機会は少ないといわれる。サバ資源調査の一環として、1953 年産卵期における魚体調査の折、数ヶ体の完熟卵巣卵をもつた個体を入手し得たのでこれら卵巣卵を材料にしてその卵径、そのフォルマリン固定による変化、卵数及び卵径組成等について二、三の知見を得た。更にサバの成熟についての考察を行うために再び完熟個体の入手を待ったが、その後今日迄その機会に恵まれない。従つて余り充分な資料ではないが取りあはず得られた知見について報告する。御指導並に報文の御校閲を戴いた中井資源部長、阿部サバ資源科長に深謝の意を表する。取まとめに際して御援助を得た資源部林繁一技官並に魚体調査等を分担していただいたサバ資源科の方々、卵径測定に御助力いただいた吉原英吉氏に厚く御礼申上げる。

I 卵径測定についての吟味

実験に用いた標本は 1953 年 5 月 21 日大室出し漁場並に同年 7 月 2 日房総千倉沖で夫々釣獲されたもので魚体の鮮度は極めて良好であつた。魚体測定値は第 1 表に示す如くである。

第 1 表 標本についての測定値及び漁場

標本番号	体 長	又 長*	体 重	卵巣重量	卵 径**	漁 場
2184	34.6cm		590gr	61.7 gr	0.95 mm	大室出し 1953-5-21
2196	36.0		850	172.2	0.97	"
2211	30.6		460	31.8	0.99	"
2695	37.5		740	35.2	0.85	"
B-12		36.6c, m	690	80.2	0.86	千倉沖 1953-7-2
B-37		34.4	545	74.0	0.98	"
B-49		34.8	515	29.0	0.91	"

註 * 体長と又長との関係は上記程度では体長 +1.7~1.9cm=又長である。

** ここに示す大きさは 10% フォルマリン固定 1 ヶ月後の熟卵 100 粒の平均値を示す。

卵巣成熟度を定める上に、最大卵径、卵径組成を指標とすることが多く、多数の標本を取扱うためにもフォルマリン固定材料を用いることになるが、之は又、卵粒を分離し正形を保たせるためにも好都合である。

サバ卵巣卵についても固定による卵径の変化の有無及びその程度を知ることとは、特に完熟卵において必要である。

実験に用いた卵巣卵は何れも透明で、魚体腹部を僅かに圧せば卵粒が排出するような状態にあり、卵径は生時で 0.93~1.08mm、神谷（1952）の報告によつても完熟卵（水子）であることは明瞭である。

イ) フォルマリン固定による一時的膨脹

標本 No. 2196 の卵巣内部（中央部）より完熟卵数粒をスライドガラス上にとり、その中で正形のもののみについて速かに卵径を測定し、直ちにフォルマリン 10% 液* を滴下、数分後に同一

1956 年 11 月 19 日受理 東海区水産研究所業績 A 第 37 号

* フォルマリン原液を 100% とし、1:9 に稀釈した液。以下同じ。

卵粒について再び卵径を測定した。この時の卵径膨脹の割合は、生時と比較して 1.023~1.132 倍、50 粒平均 1.070 倍であり、同様の実験を清水（水道水）を用いた時は 1.050~1.200 倍、50 粒平均 1.093 倍であった。（第 2 表の 1, 2）

第 2 表の 1 フォルマリン固定直後の一時的膨脹の割合

フォルマリン		1,000mm	1,025	1,050	1,075	1,100	合 計
生 時	0.925mm	3	1				4
	0.950	3	4	4	1		12
	0.975	1	2	11	1	1	16
	1.000		3	7	5		15
	1.025				2		2
	1.050						
	1.075					1	1
	合 計	7	10	22	9	2	50

第 2 表の 2 清水浸漬の場合の膨脹（同上）

清 水		0.975	1.000	1.025	1.050	1.075	1.120	1.125	合 計
生 時	0.875				1				1
	0.900		2						3
	0.925	1	2	1	1				4
	0.950		1	2	8	2	1		14
	0.975			3	11	4			18
	1.000				3	2	3	2	10
	合 計	1	5	6	24	8	4	2	57

又、前と同じ卵巣について、中央部から一定量の完熟卵をとり、その約 4~5 倍量のフォルマリン 10% 液と共に管瓶に入れて振盪攪拌し放置する。この方法を行うことにより卵は球形を保っているものが多いようである。数分後に、沈下した卵粒のうち正形の完熟卵のみ 100 粒宛を上層部から抽出測定した。

フォルマリン 10% 液では固定することにより一時的に卵径は膨脹し、生時の場合（100 粒平均 0.984mm）に較べ固定十数分後（100 粒平均 1.045mm）のものは約 1.06 倍となり、前述の結果とよく一致する。

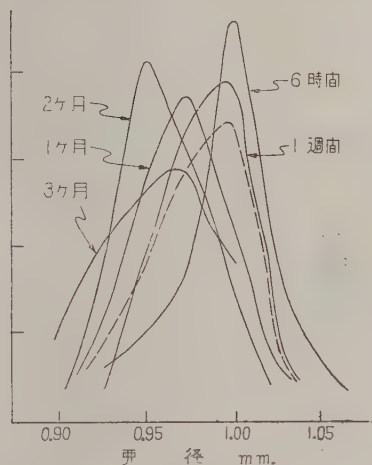
ロ） フォルマリン固定後の卵径の経時変化

上述のように卵はフォルマリン液又は清水中では一時的に膨脹するが、その後時日の経過と共に収縮する傾向を示す。即ち、6 時間後では生時の 0.98~1.01 倍（No. 2196, No. 2211）、30~36 時間後では同じく 0.98~0.99 倍（B-37, B-49）、3 日後で 0.991 倍（No. 2196 No. 2211, No. B-37 No. B-49）、1 週間後では 0.95~0.99 倍（前同）となり、それ以後は此の比率は殆ど変化しないようになる（第 3 表）

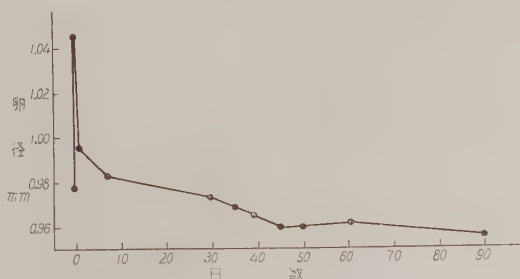
第 3 表 10% フォルマリン液固定による経時変化

	No. 2196	2211	B-37	B-49
生 時	.984±0.032	1.026±0.036	1.007±0.030	.936±0.033
1 週 間 後	.983±0.023		.991±0.025	.915±0.025
1 ケ 月 後	.972±0.025	.990±0.026	.982±0.029	.912±0.024
2 ケ 月 後	.962±0.023	.990±0.029	.994±0.030	.918±0.028
3 ケ 月 後	.956±0.031	.989±0.033		

この経時変化の一例として、最も熟度の高いと考えられる No. 2196 について生時～固定後 3 ヶ月間の卵径組成の変化を第 1 図に、平均卵径の変化を第 2 図に示す。



第 1 図 生時～ホルマリン固定3ヶ月後に至る卵径組成の変化(標本 No. 2196)……生時 ———— 固定後



第 2 図 フォルマリン固定による卵径経時変化

今回の実験では、固定により一時的に膨脹するが、数時間～数十時間後には収縮を始める。収縮の度合は始めの中はやゝ大きいが、少くとも 1～2 週間で暫時収縮度は小さくなり、1～2 ヶ月以降で略々一定の値をとるようになる。一方卵径の分散は徐々に増加するような傾向もみられる(ハ)の項参照)ので、この点のみから云えば固定後 1～2 ヶ月位で測定するのが好ましいと考えられる。

ハ) フォルマリン濃度による影響

ホルマリン原液と清水とを 1:1～1:40 の比率で希釈した(ホルマリン原液の 50～2.5%)液を固定液として 2 個体(B 37, B—49)の卵巢について濃度による影響を比較した。固定時の卵量と液量は約 1:5 程度であるから、実際の濃度は僅か薄いものと思われる。固定の方法は前項と同様である。

濃度の特に高いもの(1:1～1:2)では卵径の形がくずれてしまうものも可成り見受けられ、同じ条件で固定した場合、比較的低濃度の液の方が完全な球形を保っている卵が多い。実験を行つた範囲の濃度では、高い方が収縮は早く特に低濃度(1:20～1:40)ではむしろ逆に膨脹するような傾向もみられた。これはイ)項の 10% フォルマリン液と清水を比較した場合と同様と考えられる。尚 1:40 (2.5%) の場合では数週間後、液の表面にカビを生じたものもあつた。結果の一例を第 4 表に示す。表に示されているように、濃度 1:1～1:40 の間では濃度の高いものは著しく、

第 4 表 フォルマリン濃度と経過時間による卵径変化
(標本 B—37, 100 粒平均)

濃度	1:1	1:2	1:5	1:9	1:10	1:20
時間	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1 日後	.991±.023	.990±.025	.986±.024	.997±.023	.995±.027	.998±.024
1 週間後	.976±.024	.977±.025	.977±.025	.991±.027	.988±.027	.995±.026
2 "	.983±.030	.980±.030	.987±.030	.990±.027	.992±.026	.998±.024
3 "	.978±.028	.978±.031	.980±.027	.986±.025	.992±.025	.998±.025
1 ヶ月後	.971±.027	.980±.027	.982±.025	.982±.029	.991±.023	1.003±.028
2 "	.972±.028	.989±.028	.979±.030	.994±.030	.999±.032	1.003±.032

又、時日の経過と共に更に増大する。卵径の標準偏差は濃度とは明瞭な関係を示さないが、何れも時間の経過と共に増大し、分散の差は 0.1% の危険率で有意である(第 5 表)。

尚、試みに 1 日後、及び 1 ヶ月後のもののみ夫々別にして考察すると、濃度間に分散の差は見られず、平均値の差は著しく有意(第 6 表)で、卵径組成の調査には固定液の濃度もかなり厳密に統一

第 5 表 フォルマリン濃度と経過時間による卵径の分散*

濃度 時間	1:1	1:2	1:5	1:9	1:10	1:20	平 均
1 日 後	.0537	.0645	.0584	.0545	.0754	.0575	.0607
1 週間後	.0555	.0642	.0653	.0600	.0713	.0657	.0636
2 "	.0920	.0900	.0405	.0731	.0668	.0895	.0703
3 "	.0791	.0953	.0723	.0635	.0619	.0647	.0728
1 ヶ月後	.0737	.0698	.0610	.0822	.0526	.0814	.0701
2 "	.0774	.0813	.0872	.0885	.1060	.0991	.0692
1 月	.0719	.0775	.0641	.0703	.0723	.0713	.0712

註 * 単位—0.01

第 6 表 固定液の濃度による平均卵径の差*の検定

変 因	自 由 度	平 均 平 方	
		1 日 後	1 ヶ 月 後
濃 度	5	0.2043**	1.1374***
誤 差	594	0.0606	0.0701

註 * 固定後の経過時間を一定にすると分散の差は認められない。

** 1% 以下の危険率で有意差が認められる。

*** 0.1% 以下の危険率で有意差が認められる。

する必要があることを示している。

二) 採取部位による相異

卵巣の部分による熟度の相異(最大卵径群の卵径)について考察する。卵巣を切開して内部の卵径の分布を概観すると、充分成熟した放卵直前の個体では余り差はないように見受けられる。断面についてみると、中央部に熟卵がより多く周辺部には未熟の小形卵が多いようである。

二、三の卵巣について、卵巣の部分第 3 図の如くに分け、夫々の部分の熟卵のみの卵径を測定した結果を第 7 表に示す。之によつて卵巣各部よりの抽出による差はないと云つてよからう。



第 3 図 卵巣採取部位を示す

は差のないことが明らかである。勿論、未熟の小形卵は上層には殆ど見られないが、管瓶の底には極めて多い。

又、一定量の卵を管瓶にとり、フォルマリン液中にて振盪攪拌し中から任意にとり出して卵径測定を行う時の差異の有無を調べるために次の実験を行つた。管瓶の上層及び下層より夫々 100 粒を測定した結果を第 8 表に示すが、之についても熟卵々径に

第 7 表 の 1 卵巣部分による卵径の相異

回 数	部 分 標 本	A B C		
		A	B	C
1	B—37	.983mm ± .028	.980mm ± .027	.977mm ± .030
2	"	.969 ± .027	.979 ± .029	.978 ± .029
3	"	.985 ± .027	.983 ± .026	.994 ± .029
4	B—12	.875 ± .032	.852 ± .025	.859 ± .029
5	2196	.960 ± .031	.963 ± .028	.973 ± .028

第 7 表 の 2 卵巣部分による卵径の相異

部 分		D	E
標 本		mm	mm
1	B—12	.860±.025	.855±.025
3	2196	.960±.031	.966±.030
3	"	.963±.028	.962±.028
4	"	.973±.028	.966±.028

第 8 表 管瓶中の上層下層の相異

	標 本	上 層	下 層
1	2211	.978±.027	.976±.033
2	2695	.848±.032	.855±.028
3	2196	.962±.026	.956±.036
4	2184	.942±.030	.931±.037
5	B—49	.899±.042	.884±.044
6	B—37	.983±.028	.969±.027
7	"	.980±.027	.979±.026
8	"	.977±.030	.978±.029

II 成熟についての二三の知見

イ) 熟度と相対卵巣重量の関係

1953 年 5 月 14~15 日に大島近海から得られた標本について卵巣熟度を外見から第 9 表に示された基準によつて 7 階級に分けた。

第 9 表 卵巣外見からの熟度の階級

熟 度	説 明
A	未熟。 淡黄色。卵粒も極めて細かい感じを受ける。卵巣重量も概して少ない。
AB	稍熟。 A B の中間
B	成熟。 黄色。卵粒は小さいが揃っている。卵巣重量も可成多いものがある。
BC	稍完熟。 BC の中間。
C	完熟(水子を含む)。卵巣表面に分布する血管も赤く明瞭。卵粒可成大きい。全体淡赤
CC	放卵直前(水子)。味を帯びている。(淡赤) 放卵直前の血管も明瞭。卵巣全体ややピンク色。透明感あり。
D	放卵後。 赤褐色。卵巣萎縮し内部は空虚。

7 階級の熟度と夫々の平均相対卵巣重量は有意の差を示し(第 10 表), 熟度 A B の段階で最大を示し, 以後逐次減少する(第 11 表)。これは外見による熟度の判定が妥当でないと云うよりはむしろサバの多回産卵を支持する現象であるかも知れない。

第 10 表 熟度別平均相対卵巣重量の分散分析

変 因	自 由 度	平均 平方
熟 度	6	27.64
誤 差	73	8.29

第 11 表 熟度別平均相対卵巣重量

熟 度	A	AB	B	BC	C	CC	D
平均相対卵巣重量%	9.6	12.4	9.5	10.1	8.5	8.7	4.5
個 体 数	19	10	9	12	27	1	2

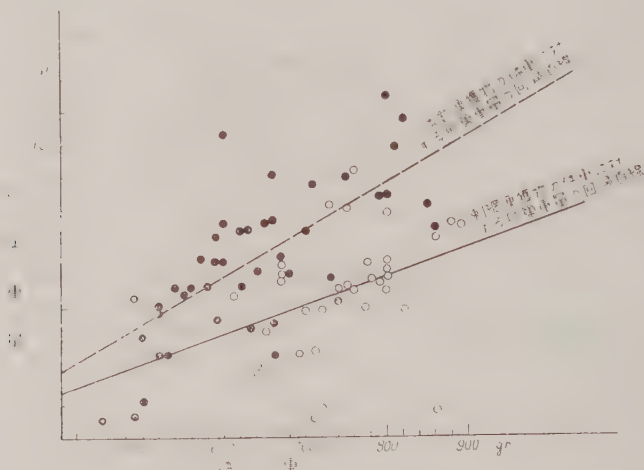
* 卵巣を除いた体重に対する卵巣重量の割合

第 12 表 一本釣及び刺網漁獲サバの体重で修正した
平均卵巣重量の分散分析

変 因	自 由 度	平 均 平 方
漁 具	1	8682.8
誤 差	82	248.8

ロ) 漁法による卵巣重量の差

前項と同じ時季に大室出しに於ける一本釣漁獲物と沿岸の刺網漁獲物の卵巣重量を比較したが釣獲物よりも同一体重の刺網漁獲物にくらべて卵巣重量は大きい(第4図並に第12表)この点については今後、資料の蓄積をまつて考察すべき事項と考える。



第 4 図 刺網及び一本釣漁獲物の体重と卵巣重量との関係
(5月14, 14日漁獲)

○ 刺網 ● 一本釣

ハ) フォルマリン固定による卵巣重量の増加

前記の材料を用い 10% フォルマリン固定後の重量を生時と比較してみた。

生時の重量は漁獲直後、現場で重量を測り、固定後(10%フォルマリン液で約2週間後)は外部のフォルマリン液を軽く口紙で拭きとつた場合である。

固定によつて、固定液が卵巣中に滲透するためか重量の増加がみられ、その関係は次式であらわされる。

$$\text{フォルマリン固定重量} = 0.891 \times \text{生鮮重量} - 3.234$$

$$\text{生鮮重量} = 1.095 \times \text{フォルマリン固定重量} + 5.152$$

ニ) 卵巣重量の季節的变化

生殖腺重量(ここでは卵巣重量)は熟度の程度を簡単に判定する指標となつている、大島、房総に於ける2月～7月に至るサバ卵巣重量組成(第5図)をみると、3月中旬頃から増加を始め5月中旬に極大のモードを示し、7月下旬には殆どの個体が萎縮している。

体重の相異による影響を除くために相対卵巣重量をとつても同様の傾向を示し、3月上旬迄は2～3%に過ぎないのが、3月中旬……3～5%、4月……6～7%になり成熟に近い個体も出現する。5月上旬には10%を越える成熟個体が大半を示めるが、中旬になるとやや低下するものもあり、放卵の始まつていることを示す。5月下旬には更に放卵中のものが増え5%位の値を示す。7月上旬の標本では放卵後のものが大部分を示める(5%以下)。

ホ) 卵径組成の季節的变化

前項と同じことを、大形卵群の組成からみると次の通りである。5月14日～15日の標本では0.6～0.7mmにモードが認められ、5月22日のものには完熟（又は之に近い）卵である0.9～1.0mmの卵群の見られる個体も出てくる。6月中の標本は入手し得なかつたが7月2日の標本では何れもモードは0.7～1.0mmの中に示されている。7月22日の標本では卵巣の外見からも放卵後の萎縮したものばかりで、モードは0.5～0.6mmである（第6図）。

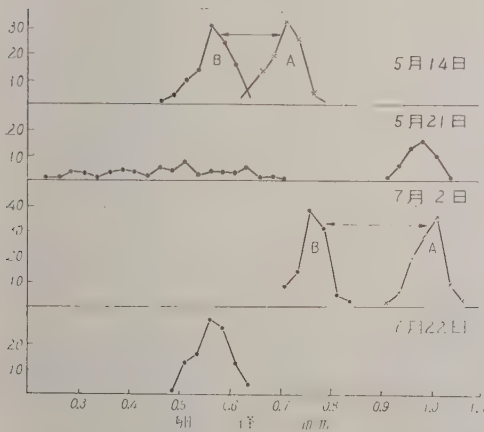
へ） 卵数と熟度との関係

5月14日の標本では、0.2mm以上の卵の数と卵巣重量の間には略々直線関係が認められ、一方、5月21日の完熟卵巣（熟度のc. cc）をもった3個体の、最大卵径群の卵数と卵巣重量との間にも同様に直線関係が認められる（第7図）が、回帰係数は前の直線より小さい（危険率5%）

これら個体の卵巣について0.2mm以下の全卵の数とc. cc級の卵の数とを比較すると、卵巣重量の大きなものではc. cc級の卵の数の割合が高く、全卵数は余り大きな差はない。ホッケ等で成熟に伴う卵数の減少が知られているが、サバについても同様なことが示唆される。

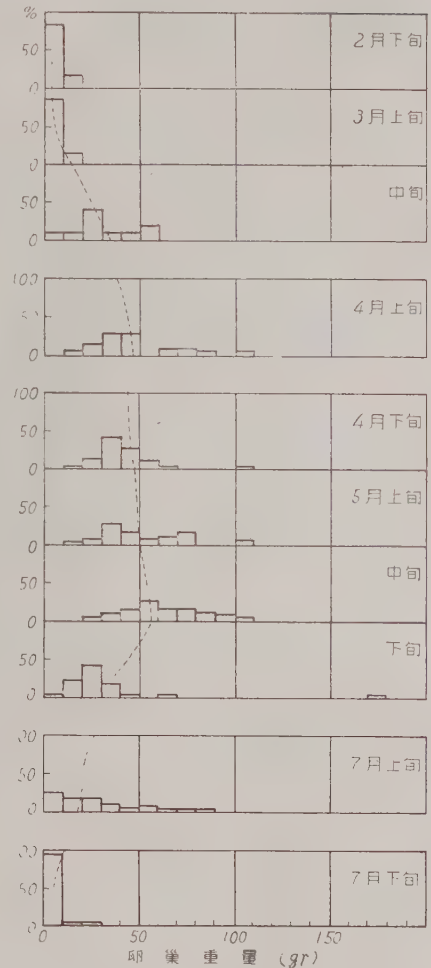
ト） 抱卵数及び産卵期

5月14～14日に得られた中位の卵巣には約30～40万粒の卵（平均卵径0.6mm）が含まれ、



第6図 漁獲日別卵径組成

5月21日、7月22日の標本では個体変化が小さいため、1尾分の組成を、また5月14日、7月2日の標本では、個体変化が大きいため、卵径の最大(A)及び最小(B)の2尾分の組成を示した。



第5図 卵巣重量組成の季節変化

5月21日に得られたc-cc級の卵の数は約31万（平均卵径0.96mm）であり、Sette(1943)のAtlantic makerelの一産卵期中の産出卵数約40万と報告していることと略一致する。

一方、卵巣重量の季節的变化（第5図）より、今回調査した海域に於けるサバ産卵期は5～6月と推定されるが、この結果は伊東等（1951）がプランクトンネット採集卵から能登近海のサバ産卵期を5～6月と推定し、又、東海区水研（1955）が昭和29年に行つた東海、東北海区沿岸のプランクトン調査結果からサバ卵が多量に出現した海域は千葉県附近の沿岸部で、時季は5～6月であると報告していることと一致する。

北海道水研(1954)は、昭和28年における石狩湾産サバについて主産卵期を6、7月と推定しているが、これは地域差であろう。

要 約

1) 1953年2～7月に大島近海及び房総沖で漁獲されたサバ卵巣について二、三の知見を得た。

2) 生鮮卵はホルマリン10%液固定により一時的に膨脹するが、固定後しばらくすると収縮を始め1ヶ月位たつと略々一定となる。その後は時間の経過と共に増加の傾向を示す。

3) 卵径は固定液の濃度によつても影響されるから卵の固定に際し濃度を規定する必要がある。

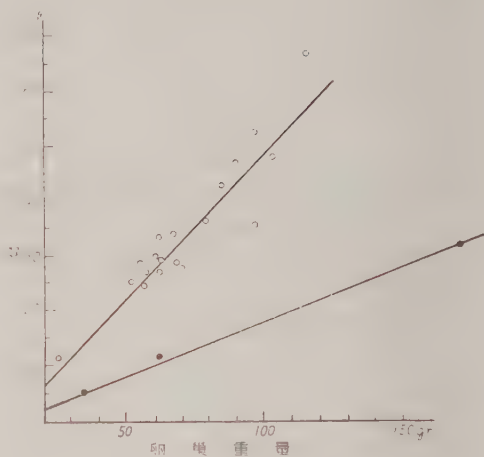
4) 外見による卵巣の熟度、相対卵巣重量及び成熟に伴う卵数の変化の資料は多回産卵を示唆するものように思われる。

5) 卵巣をホルマリン固定した場合の重量変化を補正するための式を求めた。

6) 同一時季でも漁具による(又は沖合と沿岸)差が相対卵巣重量にみられる。

7) 卵巣重量組成及卵径の時季的变化より、本海域に於ける主産卵期は5～6月と推定される。

8) 卵巣重量と卵数には略々直線関係がみられるが、成熟に伴い卵数は減少する、雌一尾の産卵数は30万位と推定される。



第7図 卵巣重量と卵数との関係

白丸は、5月15日漁獲の平均卵径 0.6～0.7mm 成熟卵の数及びその卵巣重量に対する回帰直線、黒丸は5月21日漁獲の水子卵の数及びその卵巣重量に対する回帰直線を示す。

文 献

北水研(1954):北海道資源調査要報 11号

伊東他(1951):日本海区水研報告 No. 1

Sette, O.E. (1943): U. S. Fish and Wildlife Serv. Fish Bull. 38.

竹村(1952):日水会誌 18(1)

東海区水研(1955):漁、海況予報調査及び冷害対策調査, 昭29年度(謄写刷)

Change in Size of the Ova of the Mackerel in Formalin Solution Relevant to Determination of the Maturity

Yoshio, TAKEMURA

Synopsis

1. Change in size of the ova fixed in formalin was examined with samples from the mackerel, *Scomber japonicus* Houttuyn, captured in the waters adjacent to Ohshima Island and Boso Peninsula during February to July 1953. Several of normal ova, each measuring 0.93–1.08 mm in diameter and soaked in a thin layer of fresh water or 10% formalin, were found a little expanded from the initial diameter. Among 50 samples of the ova the expansion ranged, in case of formalin, from 1.023 to 1.132 times with the average at 1.07 times, and in case of fresh water, 1.05 to 1.20 times with the average at 1.093 times.

2. When numbers of the ova, averaging 0.984 mm among 100, were shaken in a jar holding 10% formalin about five times as much as their volume, some of them sank onto the bottom in a few minutes. About ten minutes later, those on the bottom had the diameter about 1.06 times as large as the initial one. Then the size started to shrink with the lapse of time until a month later it reached 0.95–0.99 times the initial. Although no appreciable change in the size was likely to occur thereafter, the variance in mean diameter of the fixed ova increased with duration for staying in formalin.

3. In addition to the fact mentioned above, the ova diameter indicated a significant variation with concentration of formalin in the solution, while the mean diameter showed no difference with the ova collected from various parts of the ovary.

4. Among the samples captured in the middle of May apparent maturity was a significant source of difference in mean relative weight of the ovary and in ratio of the ovary weight against the weight of the fish removed of the ovary. However, the values were larger for apparently immature fish.

5. As the weight of the ovaries increased when they sank in formalin, equations were given to adjust the weight of fresh ovary to the weight of fixed one and vice versa.

6. Speaking of samples seized off Ohshima Island on May 14 and 15, the relative weight of ovary was larger for the fish captured by angling above a reef than those caught inshore by drift nets.

7. Seasonal fluctuations of the ovary weight and diameter composition of the ova indicated that the mackerel would spawn chiefly in May and June in the waters under discussion.

8. A linear relationship was detected between the ovary weight and the number of ova larger than 0.2 mm in diameter. But it was found that the number of large ova might decrease with maturing. One female of the species seems to spawn about 300,000–400,000 eggs during a spawning season.

The Oceanographic Study on the Subarctic Region of the Northwestern Pacific Ocean—I.

On the Water Systems in the Subarctic Region (Based upon the Oceanographic Survey by the R. V. *Tenyo-Maru* in Summer, 1954)

Toshiyuki HIRANO

Introduction

In the results of oceanographic surveys and researches carried out for years by various agencies in Japan there have become a number of reports available dealing with various phases of the Northwestern Pacific, especially the Kuroshio, warm water system, and about the Northeast Region adjacent to Japan where the Kuroshio and the so-called Oyashio cold water come into contact with each other and where the variations of the composition caused by these waters have large effects upon fisheries and the weather (KOENUMA, 1936, 1937, 1939, 1940_a, 1940_b; UDA, 1935_a, 1935_b, 1938_a, 1938_b; and many others). Except a few workers (KISHINDO, 1940; SAITO, 1952; SVERDRUP and others, 1946), however, no references have been made, till recent years, to the Subarctic Region of the Northwestern Pacific that is considered to be a possible origin of the Oyashio cold water, another factor in the region.

When Dr. SAITO analysed the water masses of the North Pacific, introducing a new theory of mixing of the water masses, he contributed an explicit information to the subject. Admittedly, however, as there were few data available in those days, his study seems to have been unable to deal in detail with the analysis of water masses' distribution, their movements, mixing, formation etc. in the Subarctic Region of the Northwestern Pacific and his conclusion drawn from those researches appears in part to betray doubtful points, as will be discussed later. Neither, SVERDRUP and his collaborators are supposed to have had satisfactory amounts of data in advancing their estimations of water masses in the region.

More recently, however, amounts of data relevant to the origin of the Oyashio and its oceanographic status in the Subarctic Region could be brought to light in consequence of two different investigation programs. The one has been undertaken every summer since 1952 in connection with pelagic fisheries for salmon then reopened in parts of the region. In the other started in 1954 an emphasis has been placed on obtaining information that might assist meteorological forecast and thereby contribute to crop harvests in the Northeast district. Because fluctuations in oceanographic conditions in the Northeast Region are considered to have a serious effect upon meteorological conditions in the neighboring district which in turn would affect crops like a case of the abnormally cool summer in 1953 having inflicted critical damages on that farm district.

Received Nov. 11, 1956.

Contribution from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory A No. 32.

For these purposes, the staff of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory has been conducting oceanographic surveys by the R. V. *Tenyo-Maru* in an expansion of the Subarctic Region covering fishing areas for the salmon, Bering Sea as well as the Northeast Region neighboring to the country (WATANABE, 1953, 1955). As the author participated in the surveys performed from May to September 1954, and in compiling into a publication (Assoc. Agr. Tech., 1954) data of the observations in the 1952- and 1953-surveys and others collected in year past, he has been incited to prepare a synoptic view of the sea conditions in the Subarctic Region involving water masses, water systems, their distributions, flowings, mixings, circulations etc. For it is believed that the first and the most fundamental phase of studying relation between variation in the sea conditions and salmon fisheries in the region is to acquire correct information about oceanographic mechanism in the region, the information only on which basis causality of variations in hydrographic conditions should be deduced. When relations of the hydrographic variation with the abundance of marine resources and distribution of fishing grounds are correctly understood through these analyses, it may become feasible to predict variations in marine resources, fishing grounds, as well as oceanographic conditions causing the cool summer damage on farm crops.

In early part of this paper the author intends to deal with the water systems and their distributions in the region on the basis of data obtained in 1954, and to consider some clues for the analysis of their flows, mixings, circulations, and so forth.

2. Observations during May-September, 1954

Fig. 1 shows hydrographical stations occupied and items of works engaged there. Leaving Tokyo on May 17 the vessel proceeded from the southernmost station in the neighborhood of Torishima Island, Lat. 30°N, to the northernmost in the central part of Bering Sea, Lat. 58°45'N, by route of the easternmost in the vicinity of Amchitka Island of the Aleutian Islands along the meridian of 180°. The cruise ended on September 1 with the passage having covered 8,806.3 nautical miles, and the navigated time 1,474 hours. In this navigation there were carried out temperature measurements, waters samplings down to a depth of 1,500 m, plankton samplings and meteorological observations at 136 stations; current observations at 24 stations; releases of current bottles and envelopes, 1,000 for each, at 23 stations; and salmon fishing by drift nets or long lines at 19 stations.

3. Water Systems and their Distributions in the Subarctic Region

When plotted down, vertical distributions of temperature and chlorinity at every hydrographical station mentioned above may be divided into several groups, everyone of them having different character from the others and consisting of stations lying adjacently to one another. In preparing Figs. 2 and 3 to show temperature and chlorinity observed, respectively, the stations separated into groups have been arranged in alphabetical series like this.

Figs. 2_a, 3_a: sts. 15~17, 19 and 20;

Figs. 2_b, 3_b: sts. 27~29, 31~33, 93 and 97;

Figs. 2_c, 3_c: sts. 58~67;

Figs. 2_d, 3_d: sts. 74~78, 80;

Figs. 2_e, 3_e: sts. 24~26, 99~102;

Figs. 2_f, 3_f: sts. 38~49;

Figs. 2_g, 3_g: sts. 35, 37 and 84;

Figs. 2_h, 3_h: sts. 34, 36, 85, 86 and 91.

Close examination of these figures may enable one to find four different water systems in the Region. They are:

Kuroshio water		Warm water system,
Okhotsk water		
Bering water		
Central water of the Western Subarctic Region	}	 Cold water system,

In addition there are in areas between these waters.....Mixing water systems.

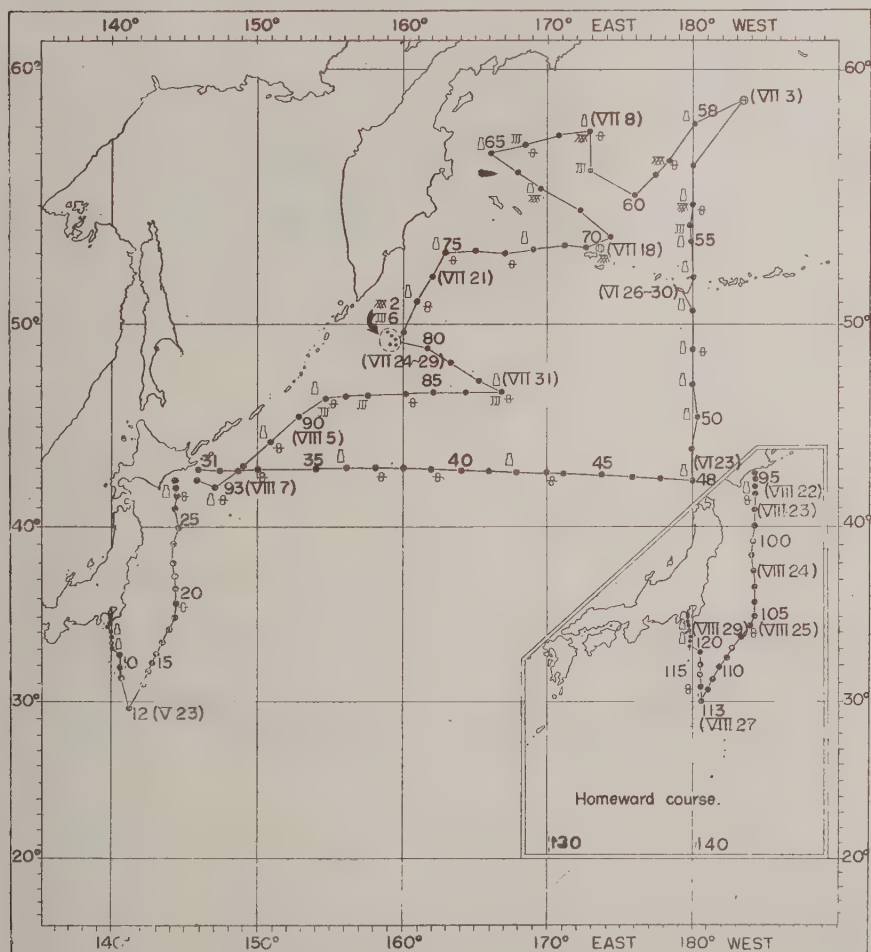
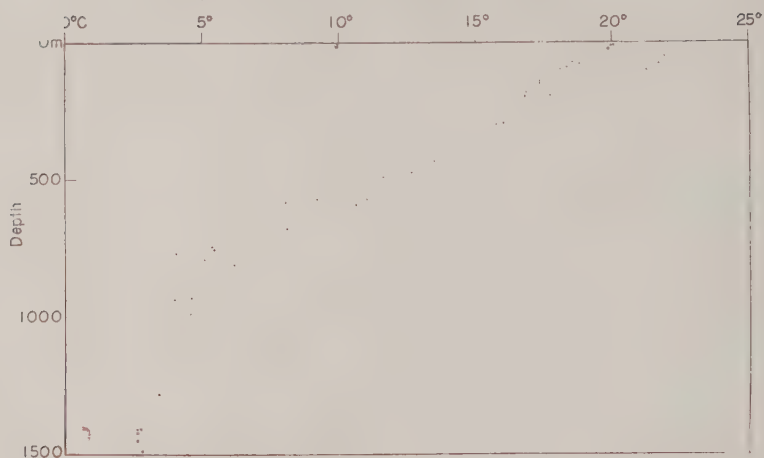
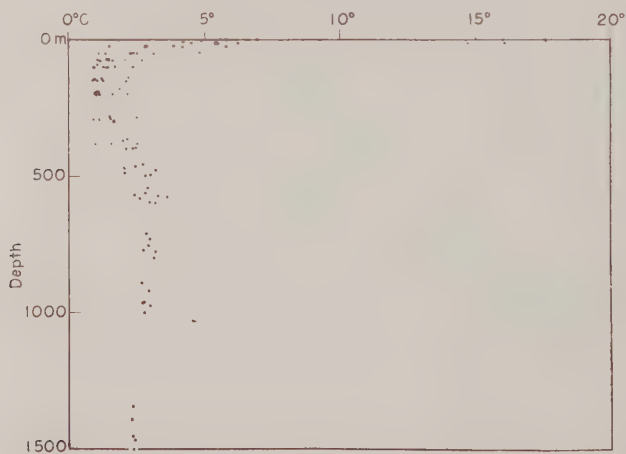
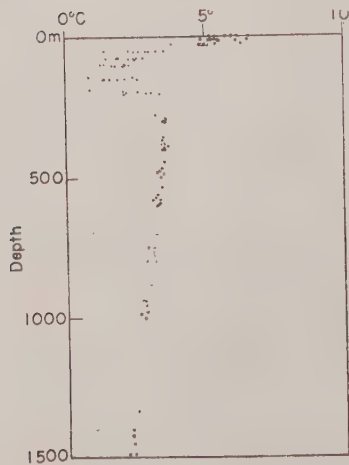
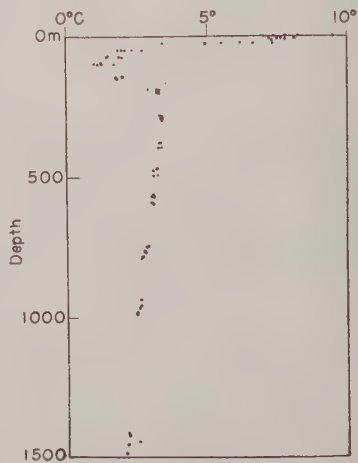


Fig. 1. Observational stations occupied and outlines engaged by the R. V. *Tenyo-maru*, May~September, 1954.

-Location of stations (numerals in the parentheses show date),
- ⊗.....Current observation by two current meters.
- ⊕.....Current observation at anchor.
- ⏏.....Long line station.
- ⏏.....Drift net station.
-Point where current bottles and current envelopes were released.

Fig. 2. Values of temperature observed at:**Fig. 2-a.** Sts. 15, 16, 17, 19 and 20.**Fig. 2-b.** Sts. 27~29, 31~33, 93 and 97.**Fig. 2-c.** Sts. 58~67.**Fig. 2-d.** Sts. 74~78 and 80.

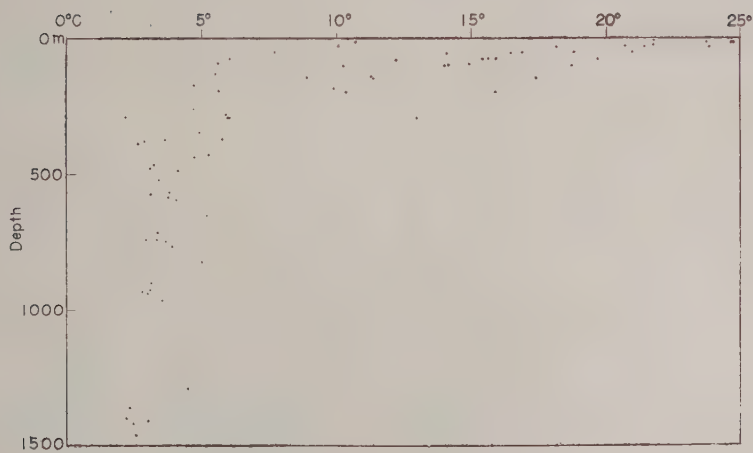


Fig. 2-e. Sts. 24~26 and 99~102

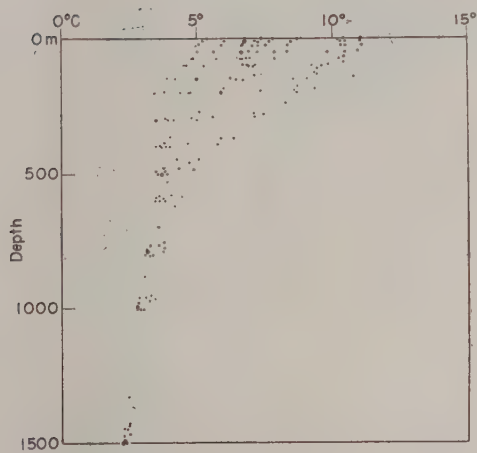


Fig. 2-f. Sts. 38~49.

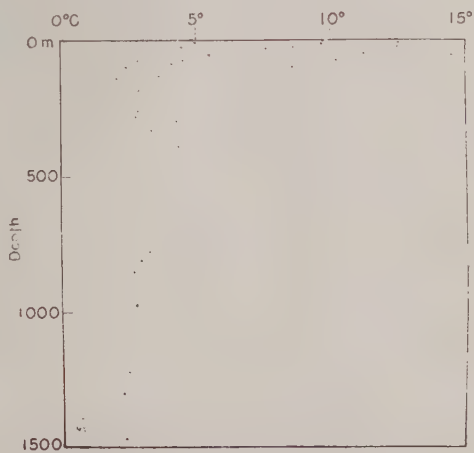


Fig. 2-g. Sts. 35, 37 and 84.

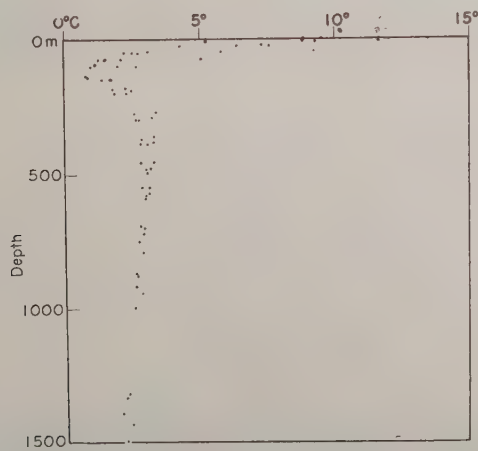
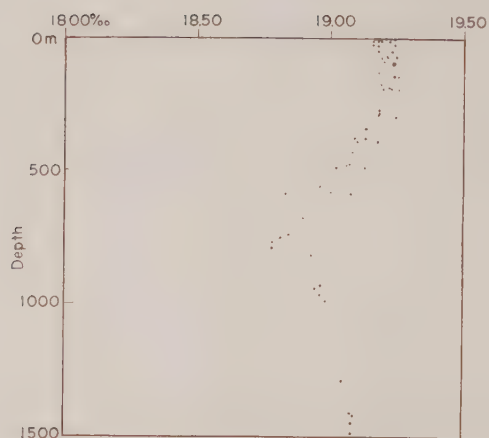
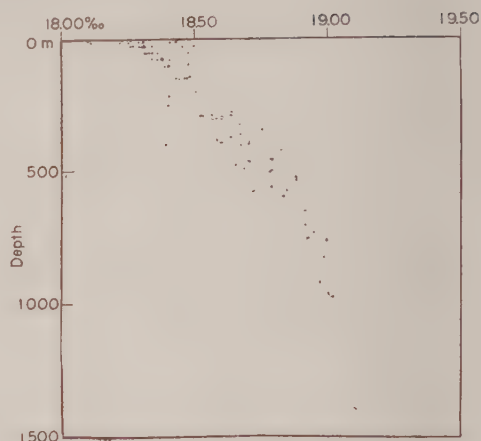
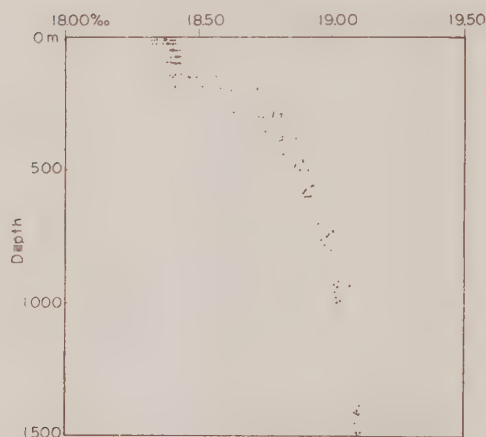
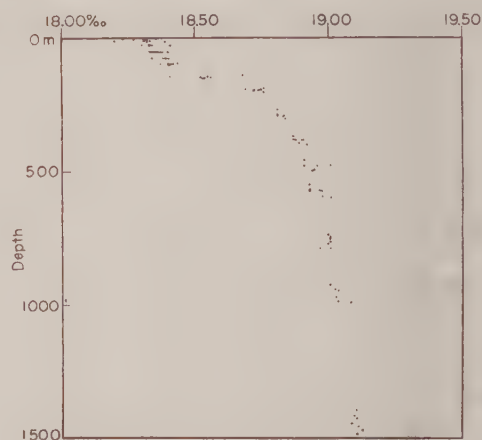
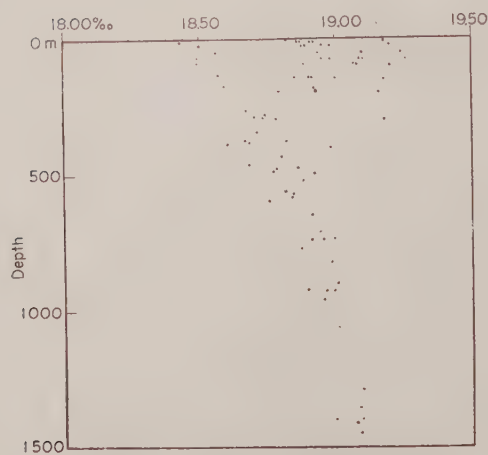
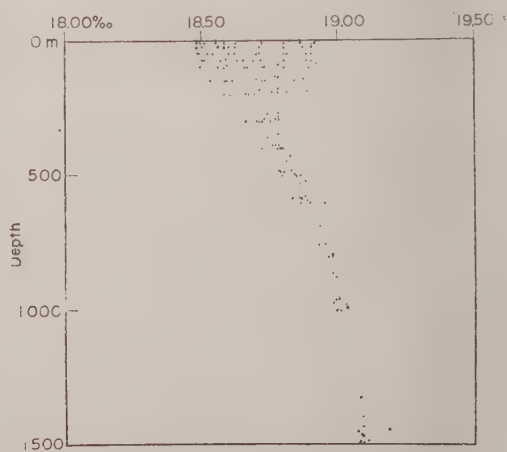


Fig. 2-h. Sts. 34, 36, 85, 86 and 91.

Fig. 3. Values of chlorinity observed at :**Fig. 3-a.** Sts. 15~17 and 19~20.**Fig. 2-b.** Sts. 27~29, 31~33, 93 and 97.**Fig. 3-c.** Sts. 58~67.**Fig. 3-d.** Sts. 74~78 and 80.**Fig. 3-e.** Sts. 24~26 and 99~102.**Fig. 3-f.** Sts. 38~49.

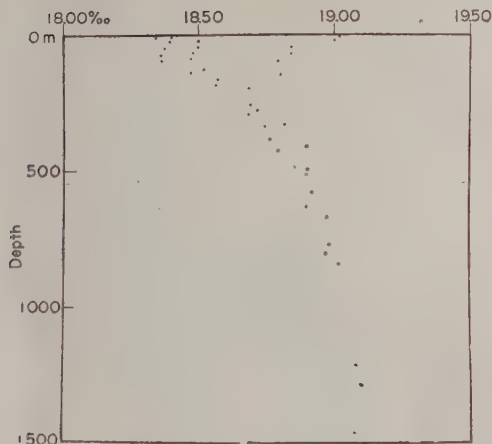


Fig. 3-g. Sts. 35, 37 and 84.

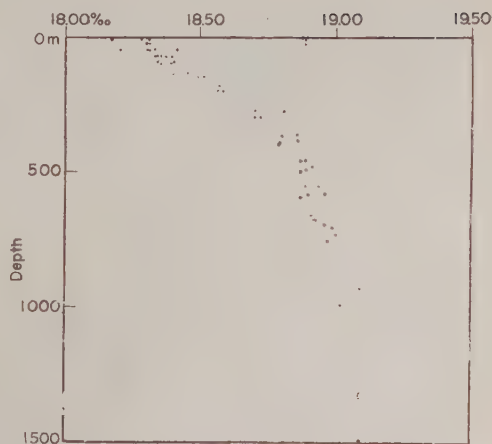


Fig. 3-h. Sts. 34, 36, 85, 86 and 91.

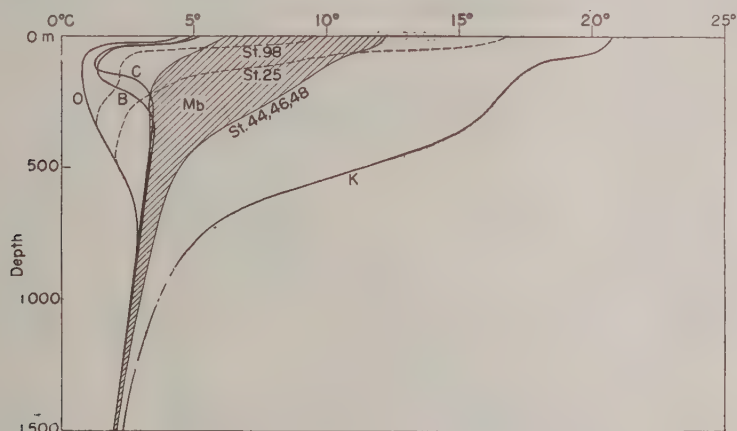


Fig. 4. Vertical temperature curves of typical water systems based on data by the R.V. *Tenyo-Maru*, 1954.

K: Kuroshio water, O: Okhotsk water, B: Bering water, C: Central water of the Western Subarctic Region, M_b : Mixing water between the Kuroshio and the Okhotsk water. The right edge of M_b shows the curve at stns. 44, 46 and 48 approximately. Curves in broken line show the water in the mixing region M_a at stns. 25 and 98. They correspond to those used in fig. 5 and 6.

Representative curves of vertical distributions of temperature, chlorinity and T-Cl diagrams characterizing these typical water systems are shown in figs. 4, 5 and 6, respectively; regional distributions of these water systems in fig. 7. As each of the four waters classified above spreads out in a fairly wide area with the similar vertical distributions of temperature and chlorinity everywhere within the area, they appear to form a well-defined water system formed under similar circumstances. According to these systems of water, explanations will be given in the forthcoming sections I to III.

I. The Kuroshio Water (Warm Water System)

As is well known, temperature of the Kuroshio is higher than 18°C at the surface, $3^{\circ}\sim 4^{\circ}\text{C}$ at a depth of about 1,000 m and about 12°C at a depth of about 500 m where

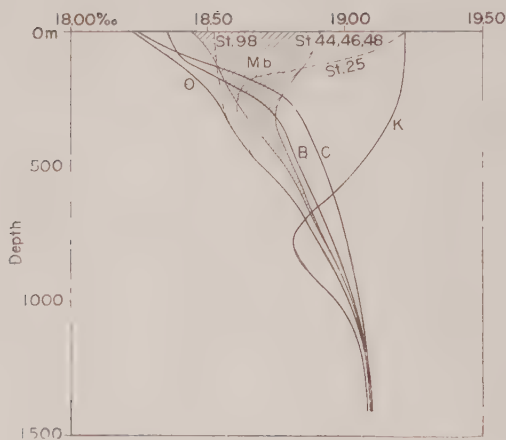


Fig. 5. Vertical chlorinity curves of typical water systems based on data by the R.V. *Tenyo-Maru*, 1954. See explanation of fig. 4 for notations and curves in broken line.

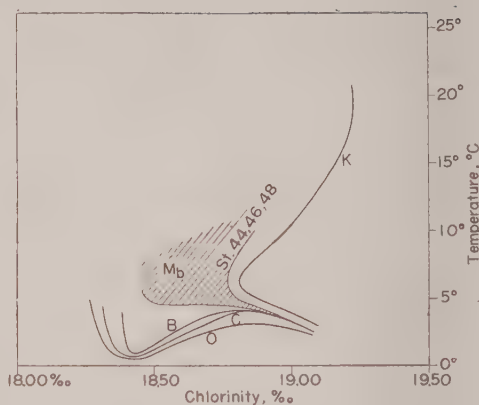


Fig. 6. T-Cl curves of typical water systems based on data by R.V. *Tenyo-Maru*, 1954. See explanation of fig. 4 for notations.



Fig. 7. Regional distributions of water systems in the Western Subarctic Region based on data by the R.V. *Tenyo-Maru*, 1954.

A: water originating from the Gulf of Alaska, M_a : water in the mixing region off the Sanriku, M_c : mixing water between the Central water of W.S.R. and the mixing water M_b , M_d : mixing water between the Okhotsk water and the Central water of W.S.R. See explanation of fig. 4 for the other notations.

a relatively sharp thermal inclination exists. Chlorinity of the water, showing about 19.20 ‰ at the surface, decreased with descending layers till it reaches a minimum of about 18.80 ‰ at depths of about 700~800 m, then gradually increasing again in further depths. This water appears at each observational station south of Lat. 36°30'N (st. 21), as the main stream of the Kuroshio current is not found in the north of st. 21.

II. The Cold Water Systems

(a) **The Okhotsk Water:** In summer the surface temperature of the Okhotsk water, the coldest of the cold water system, rises up to about 5°C or more as the case with the other cold waters. But this water has a minimum temperature at 1°C or lower in the neighborhood of a 100 m layer. Beneath the layer the temperature gradually becomes higher with increasing depths to a maximum about 2° or 3°C at a depth of about 700~800 m. Again decreasing little by little in further depths, it becomes about 2°C at a depths of 1,500 m. According to the present observation, this water, appearing in the district up to about 100 miles off the east and southeast coasts of Hokkaido, is obviously different from waters in the Bering Sea and east off the Kurile Islands as will be stated later. There are reasons to consider that the water originates south of the Okhotsk Sea to flow out between the Kurile Islands. The temperature as well as the chlorinity on each layer, though the former is slightly higher than that of the water of the Okhotsk proper, are lower than those of any other cold water. For example, the chlorinity near a depth of 500 m is about 18.70 ‰.

(b) **The Bering Water:** Figs. 4, 5, 6 and 7 include the Bering water, spreading over the Sea, except the continental shelf region in the northeast of the sea and the coastal region. This cold water, like the others, has layers of a minimum and a maximum temperature, the latter of which is characteristically present near a depth of about 300~400 m. The chlorinity is higher than of the Okhotsk water at all layers, but is lower than of another one in the Subarctic Region for the most except the surface layers.

(c) **The Central Water of the Western Subarctic Region:** Spreading over a considerably large area in the Subarctic Region, southeast off the Kamchatka, this water is of the similar vertical distribution of the temperature with above stated cold waters, especially with the Bering water—that is, the temperature is minimum at a depth of about 100 m, maximum at a deeper layer, gradually decreasing therefrom toward the bottom. On the other hand, the chlorinity increases from the surface to the bottom without such a minimum as appearing in the warm water system.

As shown in fig. 6, “the northern intermediate water” lies between the Okhotsk intermediate water and the Bering one in T-Cl curves. On the ground of this single fact SAITO asserts that the intermediate waters in the Okhotsk and the Bering Sea have come to mix with one another through lateral mixing along the isopycnal in the Oyashio Region. Although the water in this part of the Oyashio region, southeast off Kamchatka, seems to be identical with what is called the Central water of the Western Subarctic Region in this paper, the author is in the opinion that this water should be regarded as one system which has been formed by a process entirely different from SAITO's. The reasons are that this covers a fairly large area in the Subarctic region, that the layer of a maximal temperature in the vertical distribution, appearing at a depth of about 200~300 m, is shallower than of the Okhotsk water and of the Bering water, and that the

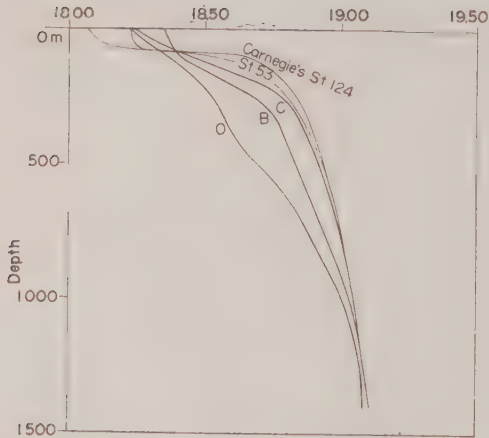


Fig. 8. Vertical chlorinity curves of three typical cold waters and at st. 53, and at Carnegie's st. 124.

chlorinity at each layer is the highest of the three cold waters.

Now, fig. 8 represents chlorinity vertical distributions of the three waters mentioned above, these at st. 53 in the survey under study and at st. 124 ($52^{\circ} 19'N$, $162^{\circ}02'W$) in the Carnegie's observations, 1929. The figure may lead one to an assumption that there is in the central part of the Gulf of Alaska a body of water composed of two stratified layers, one being the surface layer up to a depth of about 100 m with very low chlorinity, and the other an underlayer vertically uniform with high chlorinity, and that this water is moving westwards along south coasts of the Aleutian Islands

while mixing vertically. If this is true, the Central water of the Western Subarctic Region may be considered not as a mixing one between the Okhotsk and Bering waters, but to be formed by the westward movement of the water originating in the central part of the Gulf of Alaska. It is also likely that waters of the Okhotsk and Bering are formed as well by this water through the process of the Central water of the Western Subarctic Region. The process of formations of these water will be discussed from a viewpoint of the quantitative analysis in the other paper subsequently appearing in the Bulletin.

After the name of the region where they appear, these cold waters may be included in the term **Subarctic Water**.

III. Mixig Water between the Water Systems.

In addition to the four systems of water described above, there are in the area under study several, at least four, more waters mixing with adjacent one another of these distinctive waters as will be outlined below.

(a) Observations at sts. 22~26 and 95~103 in the present survey showed that a mixing between waters of the Kuroshio and the Okhotsk was located in the area covering these stations (figs. 2_e and 3_e). In this mixing area, often called the area off Sanriku or the Northeast Region adjacent to Japan, the Okhotsk water appears at lower layers in general, while the Kuroshio water occupies the main part of upper layers (figs. 2_e, 3_e, 4 and 5). The layer of a minimum temperature and minimum chlorinity is present at the boundary between the upper water and the lower one. This minimum temperature layer is considered to be essentially different in formation from the one of the Subarctic Water. Because the upper layer of the former is the Kuroshio water, whereas, the latter is the proper Subarctic water which has received heat at the surface mainly during spring and summer.

Perhaps due to energies between the Kuroshio and the Subarctic Water, there is likely formed in this mixing area a very complex structure of the water, which in general is supposed to flow eastwards mixing vertically on the analogy of the water to be described next (b). The vertical sections in the area will be discussed later.

(b) Observations (sts. 38~50) along the line of Lat. 43°N revealed a complete mixing water of the Kuroshio and the Okhotsk water in the more proceeding stages of vertical mixing. These circumstances are obvious in figs. 2_t, 3_r, 4, 5 and 6.

(c) In the area (sts. 35, 37, 51, 52, 84) west and north of sts. 38~50 in paragraph (b), there appears the mixing water between the Central water of the Western Subarctic Region and the mixing water in the foregoing paragraph.

(d) Lastly, in the area off the south Kurile Islands (sts. 34, 36, 81, 85, 91, 92) between the Okhotsk water flowing out near the east coast of Hokkaido and the Central water of the Western Subarctic Region off the north Kurile Islands, there appears the water considered to be a mixture of the above two waters.

It is thought that in the area between the cold water system and the warm water system spreading off Sanriku, the waters of the Okhotsk and Kuroshio mix with each other, as stated above; the majority of it flows ENE. But structures of these mixings may be very complex. Structures and mechanisms of the waters in this mixing region are suggestive of very interesting problems to be present to oceanographic research.

4. On the Inter-Cooled Water

Evidently from the vertical distribution of the temperature shown in the above section, there appears the layer of a minimum temperature named the Inter-Cooled water, indicating about 1°C at the vicinity of a depth of 100 m in the Subarctic Water. SAITO (1952) states in his paper "It is scarcely necessary to say that the water in the layer of this minimum temperature is the trace of the water formed below the winter ice." However, in the light of a fact that the water spreads in almost all the Subarctic Region as shown above, it may be more reasonable to consider it to have been formed by cooling at the surface in winter as suggested by UDA (1935_b). Being named the Dichothermal water by him, it flows down to the Northeast Region adjacent to the country. Several names were proposed to the extension of this water situated directly under the Kuroshio as the layer of a minimum salinity, including the Subpolar Intermediate Water (SAITO, 1952), Oyashio Undercurrent (UDA, 1938_b; HIDAOKA, 1955), Northern Intermediate Water (SVERDRUP, 1946), or Dichohaline Intermediate Layer (UDA, 1938_b). UDA, HIDAOKA and SAITO maintain that the Inter-Cooled water, flowing down southwards off Sanriku, continuously creeps along directly under the Kuroshio current as meant by the name of the Oyashio Undercurrent. On the other hand, SVERDRUP, in a somewhat schematic picture showing the value of the salinity at the minimum layer, has indicated that the Intermediate water is present below the central water mass all over the North Pacific Ocean. Further, he suggests with his picture that the Intermediate water just under the Kuroshio current is not directly continued from the Inter-Cooled water on the north side of the Kuroshio polar front. Much attention has been drawn to the flow of the Inter-Cooled water, for a state as to whether or not the water flowing down from the Subarctic Region is prevailing seems to have a great influence on the sea conditions, fisheries of the Northeast Region, and on the weather of the neighboring districts. And in connection with the Cold Water Masses that have made appearance sometimes off Kii Peninsula and sometimes off Enshunada, it is very interesting to notice how the Intermediate water right under the Kuroshio is related with the Inter-Cooled water.

During the survey cruise we had two transverse observations there and back in the

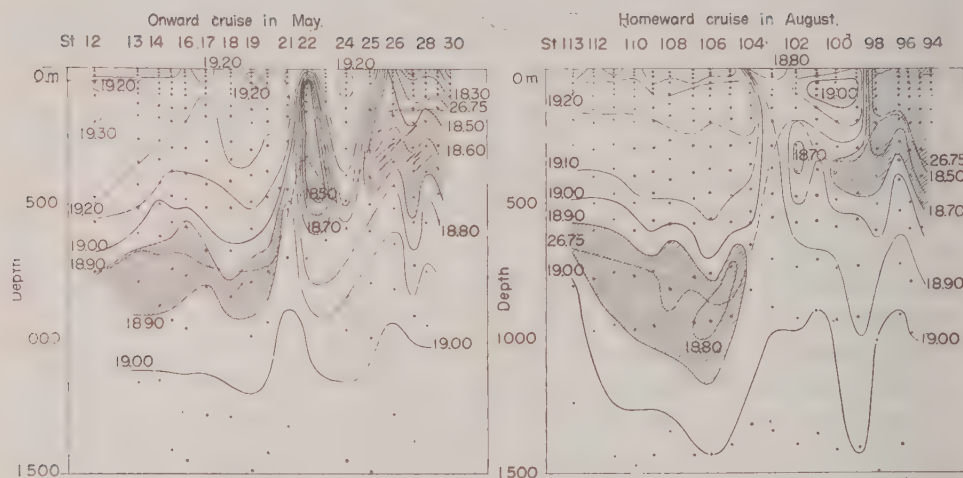


Fig. 9. Chlorinity distributions in a vertical section in the area between Lat. 30°N , Long. 141°E and Lat. 43°N , Long. $144^{\circ}20'\text{E}$. A broken line shows the isoline of $\sigma_t=26.75$.

Northeast Region. Now, on the basis of data from these observations, let us consider the state of the Inter-Cooled water and the Intermediate water. Prepared in fig. 9 are chlorinity distributions in a vertical section between Lat. 30°N , Long. 141°E and Lat. 43°N , Long. $144^{\circ}20'\text{E}$ where sts. 12~30 were occupied in the onward cruise in May, and sts. 113~94' in the homeward cruise in August. There were clearly present in the area two boundaries: one called the Kuroshio-front (KAWAI, 1955) between the Kuroshio and the mixing region, as observed at about Lat. 37°N in May and about Lat. 36°N in August; other the Oyashio-front (KAWAI) between the mixing region and the cold water (Subarctic Water) at about Lat. $40^{\circ}30'\text{N}$ both in May and in August.

From the figure, the Intermediate water under the Kuroshio region may be defined as one to be found in the area with chlorinity less than 18.90‰ ; the Inter-Cooled water and the Northern upper water in the mixing region and in the Subarctic Water region to be ones in the area of less than 18.70‰ ; their distributions being hatched in fig. 9. The isoline of $\sigma_t=26.75$, which is considered to express the typical density *in situ* of the Inter-Cooled water, lies along the central part of the Inter-Cooled water, passing right through the Intermediate water under the warm Kuroshio region. This might bring forward a suggestion that the Intermediate water is considered as the extension of the Inter-Cooled water creeping southwards with diffusion. However, when viewed from the standpoint that the diffusion of this water is ready to be performed on the surface of $\sigma_t=26.75$, the Intermediate water seems to be isolated from the Inter-Cooled water at the vicinity of the Kuroshio-front, because a gradient of the chlorinity from the mixing region to the warm region is much sharper than that of the other regions, and because the chlorinity at the minimal chlorinity layer right under the Kuroshio current or under the boundary between the Kuroshio and mixing regions is higher than that on either side, north or south, of the boundary (fig. 9). These patterns are strongly suggestive that, even if the Intermediate water would admittedly originate from the Inter-Cooled water, it does not seem to flow down southward just under the Kuroshio at least in the west of about Long. 150°E off Sanriku. Instead, it likely comes out under the Kuroshio region, passing through other

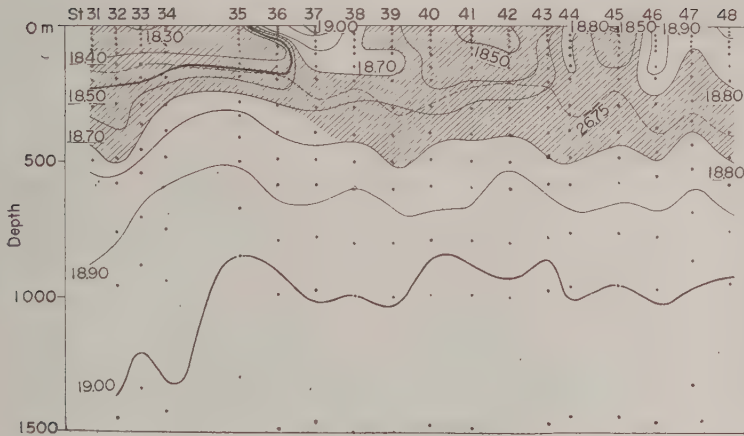


Fig. 10. Chlorinity distribution in a vertical section along 43°N between Long. 146°E and the 180° Meridian (st. 31~48, June, 1954). A broken line shows the isoline of $\sigma_t = 26.75$.

process. The above statement is merely one suggestion available at present. Nevertheless, KAWAI (1955) and MASUZAWA (1956) have expressed in their recent papers also almost the same ideas as this. In the near future some more detailed discussions will be made about distributions, flowing of the Inter-Cooled water and the process of the water turning into an Intermediate water.

In order to give one more preliminary consideration to the Inter-Cooled water, figs. 10 and 11 indicate chlorinity distributions in vertical sections along Lat. 43°N between Long. 146°E and the 180° Meridian (sts. 31~48 occupied in June) and along the 180° Meridian between Lat. 42°N and Lat. 58°N

(sts. 48~58 occupied in June-July), respectively; the area of less than 18.70 ‰ or 18.80 ‰ and the isoline of $\sigma_t = 26.75$ are mapped out in the same way as fig. 9. The region east of st. 37 in fig. 10 is the mixing water region, as mentioned above, supposedly extending from the mixing region off Sanriku. The isoline of $\sigma_t = 26.75$ descends gradually eastward in the area of less than 18.70~18.80 ‰. When comparing fig. 10 with fig. 9 and fig. 11, it may be feasible to suggest that the Inter-Cooled water, originating from the okhotsk water off Hokkaido, flows eastward with diffusion.

In fig. 12, the horizontal distribution of the temperature on the minimum temperature layer is pictured together with the region where the salmon fisheries had been operated

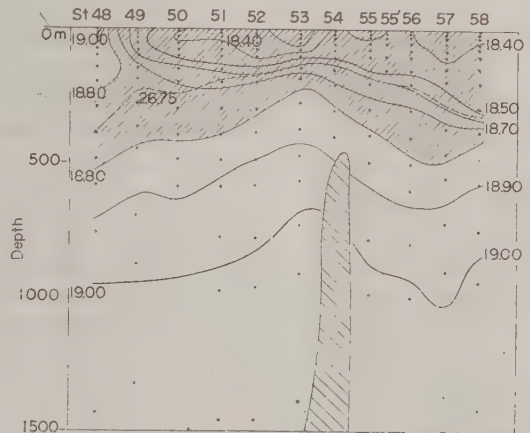


Fig. 11. Chlorinity distribution in a vertical section along the 180° Meridian between Lat. 42° and Lat. 58° (sts. 48~58, June July, 1954). A broken line shows the isoline of $\sigma_t = 26.75$.

at the time of the 1954 survey. This region is at the tip part of the water which has a relatively high temperature on the minimum layer and enters the region along south off the Aleutian Islands. In connection with the temperature distributions in the Inter-Cooled water and the fishing grounds, it may be worth referring to the horizontal distribution of the color of sea (fig. 13). The color of sea on the fishing grounds and their vicinity was No. 8 in FOREL scale. This region is located just about the northern part of the Central water of the Western Subarctic Region. These pattern may be interpreted that there is south off the Aleutian Islands a relatively warm water flowing westward, as pointed out by MISHIMA and NISHIZAWA (1955).

5. Summary

On the basis of data obtained in the observations conducted by the R. V. *Tenyo-Maru* in 1954, descriptions and considerations have been given to the water systems, their distributions and the Inter-Cooled water, which summarized as follows:

1) There may be present in the Subarctic Region three typical cold water systems: the Okhotsk water, the Bering water, and the Central water of the Western Subarctic Region. That the origin of these three waters might be in the Central part of the Gulf of Alaska has been suggested by findings from the chlorinity vertical distributions of these waters.

2) An area off Sanriku is the mixing region between the warm water and the cold water, especially the Okhotsk water. Upon coming into this area, both warm and cold waters are supposed to flow ENE mixing together and reach an area very far east of Hokkaido where to present the mixing water region (M_b region).

3) The Inter-Cooled water appearing in the Subarctic Region flows down as far south as the mixing region off Sanriku. However, at the boundary between the Kuroshio and mixing regions, this water does not seem to flow southward right under the Kuroshio current despite the name Oyashio Undercurrent would mean it. Instead, it likely flows off east. The Intermediate water, that is the one with minimum chlorinity present directly under the warm Kuroshio and considered to originate in the Inter-Cooled water, may not flow southwards closely under the Kuroshio-front, though having been generally regarded to do so, but may be more probable to come into the region under study through the way suggested by SVERDRUP (1946).

These descriptions and considerations, though have to be confirmed with more detailed data and more strict analysis in the future, may offer to us some suggestions and problems relevant to the oceanographic study of the Subarctic Region. For a first approach, the following themes, some of which the author would like to discuss in the subsequent paper and others yet to come in the future, may be proposed in order to enrich information on the Subarctic Region:

1) How have these three water system typical in the Western Subarctic Region been formed? How are they connecting with each other and with the warm water existing in the south?

2) How do distributions of the temperature, salinity and other physical properties characterizing these waters appear there in general? The horizontal distributions of the temperature, salinity and so forth could not be obtained from the 1954 survey because of the period as long as three months and the expansive area that had to be covered by a

single boat for the observation.

3) What are fundamental patterns in which these waters inclusive of the Inter-Cooled water are flowing around in this region?

4) What are major energies governing distributions of these physical properties, the flowing and mixing? and how?

Acknowledgement: In conclusion, the author expresses his hearty thanks to Messrs I. GENSHO, Director of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, N. WATANABE, Chief of the Oceanographic Section, and S. KURITA, Chief of the Mathematical Statistics Division, and Dr. Yasukazu SAITO, Tokyo University of Fisheries, for their constant encouragements and valuable advices. He also is indebted to captain S. SAKAI and the crew of the R. V. *Tenyo-Maru* as well as his colleagues in the Oceanographic Section for their cooperations rendered during the survey and in preparation of this paper. M. ISHIDA of the Laboratory gave the author assistance in preparing the manuscript.

References

- Association of the Agricultural Technics, 1954: Oceanographic data in the Northern Waters of the North Pacific.
- BARNES, C.A. and T.G. THOMPSON, 1938: Physical and chemical investigations in Bering Sea and portions of the North Pacific Ocean. *Univ. Washington Pub. Oceano.* Vol. 3, No. 2.
- FLEMING, J.A. *et al.*, 1945: Scientific results of Cruise VII of the *Carnegie* during 1928-1929 under command of Captain J.P. AULT. *Carnegie Instit. Washington Pub.* 545.
- HIDAKA, K., 1955: "Kairyū." Iwanami, Tokyo.
- KAWAI, H., 1955: On the polar frontal zone and its fluctuation in the water to the northeast of Japan.
- (I) *Bull. Tohoku Reg. Fish. Res. Lab. No. 4,*
- (II) *Ibid.* No. 5.
- KISHINDO, S., 1940: On the bottom temperature and the bottom current in the Pacific. *Hydro. Bulletin, Mar. Saf. Agen.*, Vol. 19, No. 8.
- On the water stratification and the deep sea current in the Pacific. *Hydro. Bulletin, Mar. Saf. Agen.*, Vol. 19, No. 11.
- KOENUMA, K.: On the hydrography of the south-western part of the North Pacific and the Kuroshio,
- Part I. *Memoirs of Imp. Mari. Obs. Kobe*, Vol. VI, No. 3, 1936,
- Part II. *Ibid.* Vol. VI, No. 4, 1937,
- Part III. *Ibid.* Vol. VII, No. 1, 1939,
- Part IV. *Ibid.* Vol. VII, No. 4, 1940_a,
- Part V. *Ibid.* Vol. VII, 1940_b.
- MASUZAWA, J., 1956: A note on the Kuroshio farther to the east of Japan. *Oceano. Mag.* Vol. 7, No. 2.
- MISHIMA, S. and S. NISHIZAWA, 1955: Report on hydrographic investigations in Aleutian water and the southern Bering Sea in the early summers of 1953 and 1954. *Bull. Faculty Fish., Hokkaido Univ.*, Vol. 6, No. 2.
- SAITO, Yukimasa, 1952: On the Oyashio Current (Part I) (A synthetic research on the oceanographical state of the North Pacific Ocean). *Jour. Inst. Poly. Osaka City Univ.* Vol. 3, No. 1.
- SVERDRUP, H.U. *et al.*, 1946: "The Oceans." Prentice-Hall, Inc., New York.
- UDA, M, 1935_a: The results of simultaneous oceanographical investigations in the Pacific Ocean

adjacent to Japan made in Aug. 1933. *Jour. Imp. Fish. Expt. St.* No. 6,

——, 1935_b: On the distribution, formation and movement of the Dichotherm water in the north-eastern sea region adjacent to Japan. *Umi to Sora*, Vol. XV, No. 12,

——, 1938_a: Hydrographical fluctuation in the north-eastern sea-region adjacent to Japan of the north Pacific Ocean. *Jour. Imp. Fish. Expt. St.* No. 9,

——, 1938_b: Researches on 'Shiome' or Current Rip in the sea and ocean. *Geophys. Mag. Tokyo*, Vol. XI, No. 4,

WATANABE, N, 1953: Oceanographic report in the salmon fishing ground of the North Pacific Ocean by the R. V. *Tenyo-Maru*, during May-July, 1952. *Tokai Reg. Fish. Res. Lab.*,

——, 1955: Hydrographic condition of the North-Western Pacific (Part I), —On the temperature change of the upper layer in summer—. *Jour. Oceano. Soc. Japan*, Vol. 11, No. 3,

北洋の海洋学的研究—(I)

——北洋の水系について (1954年夏季の天鷹丸による海洋調査より)——

平野敏行

摘 要

昭和 27 年、北洋鮭鱒漁業の再開を契機に、東海区水産研究所では、毎年北洋海域に於ける海洋調査を行い、鮭鱒漁業に関する海況条件を明らかにせんとしている。特に 1954 年夏季は前年の東北地方の冷害に鑑み、調査船天鷹丸によつて、ベーリング海を含む広大な北洋海域の海洋調査が実施された。この調査結果に基いて、著者は北洋海域の水塊及び水系の分析を行いその分布状況を明らかにし、更に北洋に於ける中冷水について考察を加えた。その結果を要約すると、

1. 北洋（こゝでは西部北洋を指す）には「西部北洋中央水」、「ベーリング水」、「オホーツク水」と名付けられる三つの典型的な水系が存在し、その起源は塩分の垂直分布から見て東方アラスカ湾方面にあるのではないかと考えられる。

2. これら三つの水系及び黒潮水系の他に、以上の水系の混合水系が存在している。特に三陸沖は、北洋水系（特にオホーツク水）と黒潮水系との混合域になつており、この混合域に流入した暖・寒両海水は混合しながら、この海域から更に東北東に流れ、北海道東方遙か沖合 180° 附近までも混合水域が存在している。

3. 北洋に於て形成される中冷水は三陸沖の混合域に南下しているが、そこから更に黒潮直下を親潮潜流として南下する事なく、東流していると考えられる。

以上これらの考察は、更に詳しい資料と分析によつて確かめられなければならないが、以上の結果は、比較的海洋学的に未知な北洋海域の海洋学的研究への幾つかの課題と手懸りとを提供するものであると考える。

The Oceanographic Study on the Subarctic Region of the Northwestern Pacific Ocean—II.

On the Formation of the Subarctic Water Systems

Toshiyuki HIRANO

1. Introduction

According to the observations in summer of 1954 (preceding paper), waters in the Subarctic Region, here called Subarctic Waters, may be clearly distinguished from the warm water in vertical distributions of their temperature, salinity, and in T-C curves. For instance, they all have one minimum temperature of about 1°C in the vicinity of a depth of 100 m and one maximum of about 3°C in the vicinity of a depth of 300 m or lower. Gradually decreasing therefrom downward, the temperature reaches about 2°C at a depth of 1500 m. The salinity is the lowest at the surface and increases at further depths. The water with the low temperature of about 1°C and the low salinity of 34.20–34.30‰, spreading over the Subarctic Region at a depth of about 100 m, is supposedly formed by cooling at the surface in winter, and called the Inter-cooled water or the Eucoterm water (UDA, 1938). Some of these waters is thought to be the origin of the so-called Oyashio Current and connected with the Intermediate water directly under the warm water appearing the southern side of the subarctic polar front. This water is believed to be one that has great effects not only on the sea condition of the Northeast Region adjacent to Japan but also on the Cold Water Mass which would appear off Enshu-nada or Kii Peninsula from time to time.

Some of the workers who have already carried out researches on these waters are UDA (1935, 1938), KOENUMA (1937), SAITO (1951), KISHIMOTO (1949), ICHIE (1946), WATANABE (1955), MASUZAWA (1950). However, investigations on the distribution and the formation of these waters have not been conclusive yet. During about three months in 1954 the author participated in the observation of the Subarctic Region of the Northwestern Pacific by the R. V. *Tenyo-Maru* as stated previously. In the preceding paper dealing with the preliminary description on the distribution and the formation of the Subarctic Waters, he presumed existence in the region of three water systems: the Okhotsk water (O water), the Bering water (B water), and the Central water of the Western Subarctic Region (C water) spreading over a considerably large area in the southeast off Kamchatka. Factors characterizing these water systems are shown in figs. 1–3 by representative curves of the vertical distributions of temperature, chlorinity, and T-C diagrams respectively.

Presence of the three waters in the Western Subarctic Region has already been suggested by SAITO when he referred to the water of the Oyashio region as well as the other two, O and B waters. By term the water of the Oyashio region he meant the one in the region outside of the Kurile Islands, which in other words seems to be identical

Received Nov. 11, 1956.

Contribution from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, A. No. 33

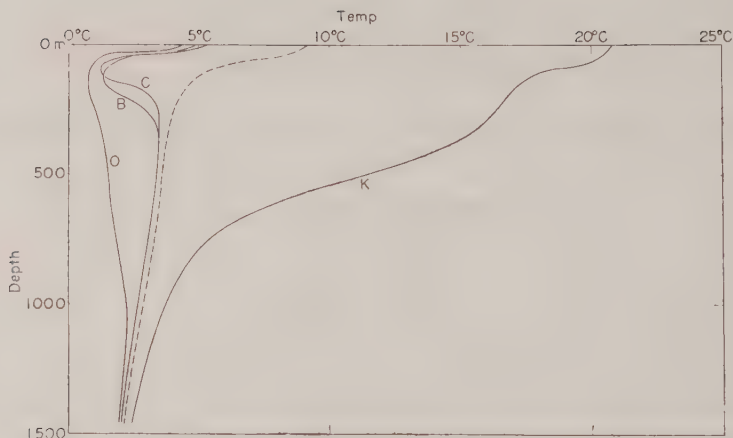


Fig. 1. Representative curves of the vertical distribution of the temperature in the Okhotsk water (O), Bering water (B), Central water of the Western Subarctic Region (C), and in the Kuroshio water (K), respectively. A broken line shows the temperature distribution at *Carnegie's* st. 124 (1929).

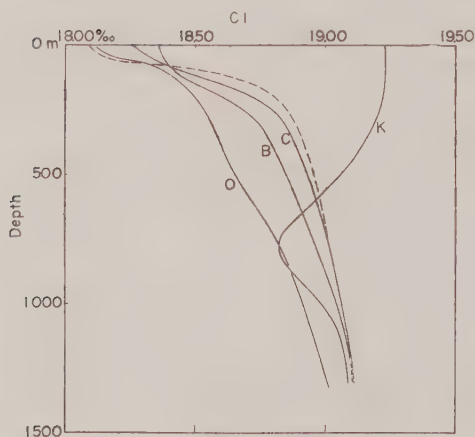


Fig. 2. Representative curves of the vertical distribution of the chlorinity. See explanation of fig. 1 for notations.

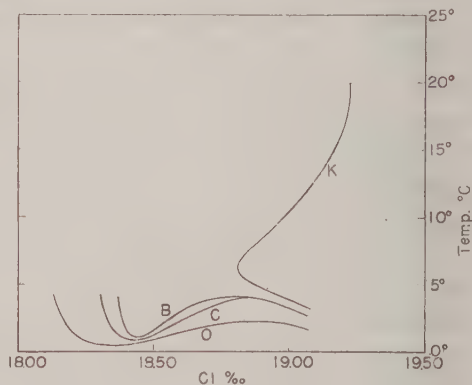


Fig. 3. T-Cl diagrams. See explanation of fig. 1 for notations.

with C water under study. He stated that this water (C) is the mixing one between O and B waters in the intermediate part. However, his opinion, which is not, admittedly for lack of data, based on the theoretical consideration, is merely the formal estimation from the fact that the intermediate part of C water lies between intermediate parts of O and B waters in T-Cl curves (as shown in fig. 3). However, as mentioned in the foregoing paper, the author considers in the light of their horizontal and vertical distributions that these three waters in the Western Subarctic Region should be divided into specific water systems differing from each other, the view which seems for him to be prerequisite that one has to take in analysing the distribution, flowing, mixing, etc. of the Subarctic Waters. Therefore he will try to investigate these three waters quantitatively by introducing a simple theory of the water mixing, and discuss the process of the formation of them.

2. On Mixing Theories of the Stratified Water Masses

Theories on the mixing of water masses have been proposed by many workers since J. P. JACOBSEN (1913). Particularly a problem of the mixing of stratified three water masses was studied by KOENUMA with regards to the southwestern sea of the North Pacific and later discussed by SAITO. More recently the problem has been almost accomplished by W.B. STOCKMAN (1946). The formation of the Inter-Cooled water, an important element characteristic of the Subarctic Waters, might be explained formally from the standpoint of the mixing of the stratified three water masses mentioned above. Theories on the mixing of the stratified three water masses by the people mentioned above primarily treat of the problem of the sea spreading both upward and downward in an infinitely vertical direction. They may be effectual for discussing the mixing of water masses lying under an intermediate layer, but do not seem suitable for the problem of the mixing in the Subarctic Waters having the temperature minimum in the neighbourhood of a depth of 100 m. Taking a step further from the above consideration, ICHIE (1954) has discussed the formation of the inter-cooled layer of the Oyashio water on the basis of the mixing of the semi-infinite sea, which, horizontally flowing at constant velocity U , is first cooled and diluted at the surface in a region, then heated but not diluted at the surface of the continued region. But his assumptions on the boundary conditions are but considered to represent the real oceanic conditions in the Western Subarctic Sea Region. For there are no areas that maintain two regions, the one cooling and the other heating simultaneously, for a pretty long period and over a considerable expansion of the Subarctic Region. Moreover, in ICHIE's theory he has considered no heat convection but only adopted the heat eddy conduction in the processes of vertical mixing in the cooling region. It is thought that the method of NAMEKAWA (1935) taking the process of the convection into account is more feasible for explanation of the formation of the water systems in the Subarctic, especially of the formation of the Inter-Cooled water.

3. Three Water Systems in the Western Subarctic Region.

From the above it may be allowable to presume that there exist three water systems O, B and C waters in the Western Subarctic Region. In order to help clarifying the forming process of the water systems, let us trace important differences among them.

In the first place, depths of the maximum temperature present under the layer of the Inter-Cooled water are different (fig. 1). In the second place, the salinity gradients increasing downward in the vertical distribution apparently vary from one another (fig. 2). Consequently we have mutually different T-CI curves, although they bear some resemblance in type one to another (fig. 3). On the other hand, the process of the formation of the inter-cooled layer is considered to be almost the same among the three waters. From these respects mentioned above, these three waters except the inter-cooled layer included in each of them may not be formed only as through the same mechanism as the Inter-Cooled water is. Perhaps these Western Subarctic Waters may be maintained with the supply of some different types of water through some other mechanisms. But where does the supply come from and what is it? First we may be reminded of the warm water system lying south of the Subarctic Waters. As shown in fig. 2, the vertical distribution of the salinity in the Kuroshio system is maximum at the surface and minimum at a depth of

about 800 m. Thus it would be hardly practical to regard the Kuroshio water as the source which feeds the vertical structure of the Western Subarctic Waters by the horizontal mixing and horizontal advection. Now, as stated before, data of the vertical distribution of the salinity (fig. 2) have been obtained in the sea area south off Amchitka Island (*Tenyo-Maru*, st. 53, 1954) and far east of it (*Carnegie*, st. 124, 1929). For want of a sufficient amount of data from the Gulf of Alaska, we cannot secure vertical distributions of the mean temperature and salinity there. At any rate, however, it may be proper to assume the existence of a stratified water consisting of two layers in the central part of the Gulf of Alaska: the surface layer up to a depth of about 100 m with a very low salinity produced at the coastal area of Alaska, and the underlayer of a high salinity vertically uniform in an area far east of the Kuroshio-extension. This water, called the Alaska current by UDA (1942), seems to flow westward along the southern coast of the Aleutian Islands and reach the Western Subarctic Region. From the view mentioned above, the process of the formation of these three Subarctic Waters will be theoretically and quantitatively discussed below.

4. Theoretical Consideration

To begin with, let us examine if the vertical distributions of the salinity of respective water systems can be explained by the supply of the water from the far east region and the vertical mixing. Now, the author will consider a simplified equation of diffusion governing the distribution of the salinity S ,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} = k \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}, \quad (1)$$

where the coordinate axes are chosen in such a way that x axis is horizontal, z axis is vertical and positive downward, t is time, u the horizontal velocity, and k the coefficient of the vertical eddy diffusion. We take the boundary conditions as follows:

$$\left. \begin{array}{l} \text{at } x=0 \quad S=f(z), \\ \text{at } z=0 \quad S=\varphi(t). \end{array} \right\} \quad (2)$$

Here, $\varphi(t)$ is the periodic function with one year as its period. Assuming its amplitude is fairly small it may be permitted to have an approximately constant value S_0 at the surface as the boundary condition in the case of treating the problem of the annual mean vertical distribution of the salinity, that is,

$$\text{at } z=0 \quad S=\varphi(t)=\text{const.}=S_0. \quad (2')$$

Taking t very large, we consider $\partial S / \partial t = 0$. Therefore equation (1) is reduced to

$$U \frac{\partial S}{\partial x} = k \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}, \quad (3)$$

where U represents the value of u assumed constant for simplicity. Putting $x = \frac{U}{k} \xi$,

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = \frac{U}{k} \frac{\partial S}{\partial x}.$$

Accordingly equations (3) and (2) are arranged as follows:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}, \\ \text{at } \xi=0 \quad S=f(z), \\ \text{at } z=0 \quad S=S_0. \end{array} \right\} \quad (4)$$

The solution is easily obtained as follows:

$$S = S_0 - \frac{2S_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z/2\sqrt{\xi}} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-z/2\sqrt{\xi}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cdot f(z+2\sqrt{\xi}\beta) d\beta - \int_{+z/2\sqrt{\xi}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cdot f(-z+2\sqrt{\xi}\beta) d\beta \right]. \quad (5)$$

Referring to fig. 2, since we put

$$\begin{aligned} f(z) &= S_1 & \text{at } 0 < z \leq z_1, \\ &= S_2 + \frac{z-z_1}{z_2-z_1} S_3 & \text{at } z_1 < z \leq z_2, \\ &= S_2 + S_3 & \text{at } z_2 \leq z < \infty. \end{aligned} \quad (6)$$

the solution (5) is shown as follows:

at $0 < z \leq z_1$

$$\begin{aligned} S &= S_0 \left\{ 1 - \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + S_1 \cdot \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) + \frac{1}{2} (S_1 - S_2) \left\{ \Phi\left(\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right. \\ &\quad \left. - \Phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} - \frac{1}{2} S_3 \left\{ \Phi\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \Phi\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} - \frac{1}{2} S_3 \cdot \\ &\quad \left[\left(\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}\right) \left\{ \Phi\left(\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \Phi\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + \left(\frac{z + z_1}{z_2 - z_1}\right) \left\{ \Phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \Phi\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \right] + \frac{\sqrt{\xi} S_3}{\sqrt{\pi} (z_2 - z_1)} \left[\exp\left\{-\left(\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right. \\ &\quad \left. - \exp\left\{-\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp\left\{-\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right], \end{aligned}$$

at $z_1 < z \leq z_2$

$$\begin{aligned} S &= S_0 \left\{ 1 - \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + S_1 \cdot \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \frac{1}{2} (S_1 - S_2) \left\{ \Phi\left(-\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \Phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} - \frac{1}{2} S_3 \left\{ \Phi\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \Phi\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + \frac{1}{2} S_3 \cdot \\ &\quad \left[\left(\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}\right) \left\{ \Phi\left(-\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) + \Phi\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} - \left(\frac{z + z_1}{z_2 - z_1}\right) \left\{ \Phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \Phi\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \right] + \frac{\sqrt{\xi} S_3}{\sqrt{\pi} (z_2 - z_1)} \left[\exp\left\{-\left(\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right. \\ &\quad \left. - \exp\left\{-\left(\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp\left\{-\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right], \end{aligned} \quad (7)$$

at $z_2 \leq z < \infty$

$$\begin{aligned} S &= S_0 \left\{ 1 - \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + S_1 \cdot \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \frac{1}{2} (S_1 - S_2) \left\{ \Phi\left(-\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \Phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + \frac{1}{2} S_3 \left\{ \Phi\left(-\frac{z_2 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) + \Phi\left(\frac{z_2 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + \frac{1}{2} S_3 \left[\left(\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}\right) \right. \end{aligned}$$

$$\left\{ \phi\left(-\frac{z-z_1}{2\sqrt{\xi}}\right) - \phi\left(-\frac{z_2-z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} - \left(\frac{z+z_1}{z_2-z_1}\right) \left\{ \phi\left(\frac{z_1+z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \phi\left(\frac{z_2+z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} + \frac{\sqrt{\xi} S_3}{\sqrt{\pi}(z_2-z_1)} \left[\exp\left\{-\left(\frac{z_1-z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{z_2-z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{z_1+z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\left(\frac{z_2+z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right]$$

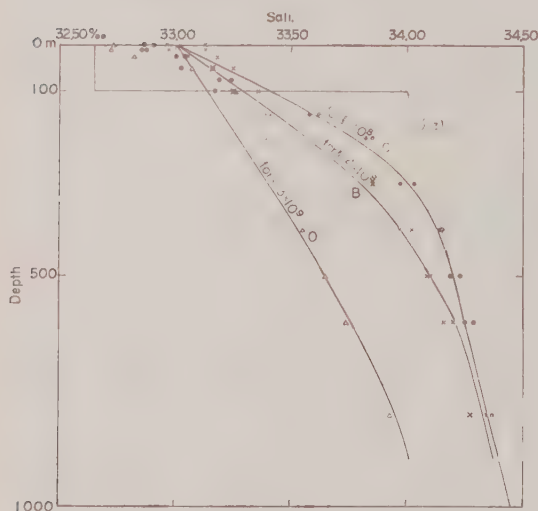


Fig. 4. Vertical distributions of the salinity computed from the solution (7) for $\xi=10^3$, 4×10^3 and 3×10^9 (C.G.S.), respectively.

●, × and △ show mean values of the salinity obtained in the C, B and O waters respectively by various research vessels in past summer.

The angled line indicates the boundary condition (6) at $x=0$.

$$\text{where, } \phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta.$$

Now, if we assume $S_0=33.00$ ‰, $S_1=32.65$ ‰, $S_2=34.00$ ‰, $S_3=0.45$ ‰, $Z_1=100$ m = 10^4 cm and $Z_2=1000$ m = 10^5 cm, we get the vertical distributions of the salinity for various values of ξ . Curves in fig. 4 are the vertical distributions of the salinity for $\xi=10^3$, 4×10^3 and 3×10^9 (C. G. S.), respectively. These curves are considered to agree in the high degree with the vertical distributions of the salinity of C, B and O water systems respectively by analogy with data obtained in the regions of these water systems by various research vessels in previous summer, as shown in fig. 4.

In above consideration, it has been assumed that k and U are constant, notwithstanding they are considered to have various values on the real ocean. However, if we approximately take these constant values, to express the mean values, above assumptions may be permitted. Then, we can estimate that k takes the order of about $100 \sim 1$ (C.G.S.) and U the order of about $10 \sim 0.1$ cm/sec according to some of previous papers. Giving k and U the available constant values and assuming the origin of the supply, $x=0$, in the central part of the Gulf Alaska, we get distances from the origin to the regions of C, B and O waters respectively using the values ξ decided above. Consequently, distances from the origin to B and O waters should come to be respectively four times and thirty times of the distance between C water and the origin. In fact, judging from the existence of the Alaska current and from the vertical distribution of the salinity at the sea in the vicinity of Amchitka Island (*Tenyo-Maru*, st. 53, 1954; *Carnegie*, st. 124, 1929), the above theory may be applied to the formation of C water system but not be able to explain physically the formations of B and O water systems as they are. However, it is considered probable that B and O water systems may be formed secondarily by the supply of C water system or alike built through the mechanism mentioned above. For it may be reasonable to

assume that both branches of the Alaska current and a part of C water, or either one of them, would flow into the Bering Sea through the sea region between Attu Island and Komandorskie Island and into the Okhotsk Sea through channels among the north Kurile Islands, such as the Onnekotan Straits and the Mushiru Straits. Therefore if B and O waters receive the effects of the water lying in the origin, $x=0$, in the way as mentioned above, it may be allowable to make ξ contain all physical significances of the supply, and consequently to use the above solution in the explanation of the formations of B and O waters. For ξ is considered to play the most important part to carry the influence from the source of the supply to the region under study. In other words ξ seems to indicate the degree of the influence from the source.

In this connection, the mean distance from the origin to C, B and O waters is calculated to be about 5×10^8 cm. The values of U/k for C, B and O waters are $U/k = x/\xi = 5, 1.25$ and 0.167 (C. G. S.), respectively. These values all are considered available from the view stated above.

One more question the author attempts to solve is whether or not the above estimation be applicable to the consideration of the vertical distribution of the temperature in the Western Subarctic Region. In regard to the vertical distribution of the temperature, consider the equation, taking into account the convection term in accordance with NAMEKAWA's theory, that is:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \frac{\partial \theta}{\partial x} = k \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(k' \frac{\partial \theta'}{\partial z} \right), \quad (8)$$

where θ is the temperature, $k' \frac{\partial \theta'}{\partial z}$ represents unknown convection term and all other notations are the same as in the equation of the salinity diffusion. According to the NAMEKAWA's assumption, let us put

$$k' \frac{\partial \theta'}{\partial z} = q e^{-\alpha z} \varphi_1(\omega t), \quad (9)$$

where q and α are constant, and

$$\begin{aligned} \varphi_1(\omega t) &= \sin \omega t & \text{when } 0 < \omega t < \pi, \\ &= 0 & \text{when } -\pi < \omega t < 0, \end{aligned}$$

the time origin being taken at the autumnal equinox. Then,

$$\varphi_1(\omega t) = \frac{1}{\pi} \left\{ 1 + \frac{\pi}{2} \sin \omega t - \frac{2}{2^2-1} \cos 2\omega t - \frac{2}{4^2-1} \cos 4\omega t \cdots \right\},$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{365 \times 24 \times 60 \times 60} \approx 2 \times 10^{-7},$$

where T is the period (one year). For the surface condition, we take

$$-k \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = q \varphi_2(\omega t) - q', \quad (10)$$

where q' is constant and

$$\begin{aligned} \varphi_2(\omega t) &= 0 & \text{when } 0 < \omega t < \pi, \\ &= |\sin \omega t| & \text{when } -\pi < \omega t < 0, \end{aligned}$$

then
$$\varphi_2(\omega t) = \frac{1}{\pi} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \sin \omega t - \frac{2}{2^2-1} \cos 2\omega t - \frac{2}{4^2-1} \cos 4\omega t \cdots \right\}.$$

From above considerations, (8), (9) and (10), we arrange the equation of diffusion and boundary conditions as follows:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial \theta}{\partial t} + U \frac{\partial \theta}{\partial x} &= k \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \alpha q e^{-\alpha z} \varphi_1(\omega t), \\
 -k \frac{\partial \theta}{\partial \theta} \Big|_{z=0} &= q \varphi_2(\omega t) - q', \\
 \theta \Big|_{z=0} &= \theta_{\infty}, \\
 \theta \Big|_{x=0} &= F(z), \\
 \theta(t, x, z) &= \theta(t+T, x, z),
 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

where U is the constant value of u assumed in the same way as in equation (3). If we get the solution of the above equation, the pattern of the vertical distribution of the temperature at any time in the western Subarctic Sea Region will be obtained in simplified theoretical forms.

Now, if θ is the annual mean value of θ like in the case of the salinity, we get the following equations from (11):

$$\left. \begin{aligned}
 \theta(x, z, t) &= \theta'(x, z, t) + \bar{\theta}(x, z); \\
 U \frac{\partial \theta}{\partial x} &= k \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \frac{\alpha}{\pi} q e^{-\alpha z}, \\
 -k \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \frac{q}{\pi} - q', \\
 \theta \Big|_{z=\infty} &= \theta_{\infty}, \\
 \bar{\theta} \Big|_{x=0} &= F(z);
 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

and

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial \theta'}{\partial t} + U \frac{\partial \theta'}{\partial x} &= k \frac{\partial^2 \theta'}{\partial z^2} - \alpha q e^{-\alpha z} \varphi_1(\omega t) + \frac{\alpha q}{\pi} e^{-\alpha z}, \\
 -k \frac{\partial \theta'}{\partial z} \Big|_{z=0} &= q \varphi_2(\omega t) - \frac{q}{\pi}, \\
 \theta' \Big|_{z=\infty} &= 0, \\
 \theta'(t, x, z) &= \theta'(t+T, x, z).
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Here, θ' is the value varying at one year period. In order to simplify treatment, assume $U \frac{\partial \theta'}{\partial x} \ll \frac{\partial \theta'}{\partial t}$ and neglect the second term of the first equation in (13), and then the first equation in (13) is:

$$\frac{\partial \theta'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \theta'}{\partial z^2} - \alpha q e^{-\alpha z} \varphi_1(\omega t) + \frac{\alpha q}{\pi} e^{-\alpha z}. \quad (14)$$

If this omission is admitted, solutions of above equations (12), and of (13) and (14) respectively are easily obtained as

$$\begin{aligned}
 \theta &= \frac{q}{nk\alpha} e^{-\alpha z} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{k}{U} n^2 z} \cos n z d n \int_0^{\infty} \left\{ F(\lambda) - \frac{q}{\pi k \alpha} e^{-\alpha \lambda} \right\} \cos n \lambda d \lambda \\
 &\quad - \frac{z q'}{\sqrt{\pi k}} P\left(-\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right),
 \end{aligned} \quad (15)$$

where

$$P(\xi) = \frac{1}{\xi} \exp(-\xi^2) - \sqrt{\pi} \{1 - \Phi(\xi)\},$$

and θ' is almost the same as the solution in the NAMEKAWA's theory:

$$\theta' = e^{-\alpha z} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin(n\omega t + \delta_n) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\beta_n z} \sin(n\omega t - \beta_n z + \varepsilon_n), \quad (16)$$

where

$$C_1 = \frac{q\alpha}{2\omega} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{k\alpha^2}{\omega}\right)^2}}, \quad \tan \delta_1 = \frac{\omega}{k\alpha^2};$$

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{\omega}{2k}}, \quad \beta_n = \sqrt{\frac{n\omega}{2k}};$$

$$B_1 \cos \varepsilon_1 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta_1} \left[\frac{q}{2k\alpha} + C_1(\cos \delta_1 + \sin \delta_1) \right],$$

$$B_1 \sin \varepsilon_1 = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta_1} \left[\frac{q}{2k\alpha} + C_1(\cos \delta_1 - \sin \delta_1) \right],$$

$$B_n \cos \varepsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta_n} \left[\frac{2q}{(n^2-1)k\pi\alpha} + C_n(\sin \delta_n + \cos \delta_n) \right],$$

$$B_n \sin \varepsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta_n} \left[\frac{2q}{(n^2-1)k\pi\alpha} + C_n(\sin \delta_n - \cos \delta_n) \right];$$

when n =even integer; $C_n=0$, $B_n=0$ when n =odd integer.

Putting $F(z) = \theta_\infty + \theta_0 \frac{z_1 - z}{z_1}$, the equation (15) is

$$\begin{aligned} \theta = & \frac{q}{\pi k \alpha} e^{-\alpha z} + \theta_\infty + \frac{\theta_0}{2} \left[\frac{z_1 - z}{z_1} \left\{ +\phi\left(\pm \frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right) + \phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \right. \\ & + \frac{z_1 + z}{z_1} \left\{ \phi\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right) - \phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \left. + \frac{\sqrt{\xi} \theta_0}{\sqrt{\pi} z_1} \left[\exp\left\{-\left(\frac{z_1 - z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right. \right. \\ & + \exp\left\{-\left(\frac{z_1 + z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} - 2\exp\left\{-\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right)^2\right\} \right] \\ & - \frac{q}{2\sqrt{\pi} k \alpha} \left[\exp\{-(\alpha z - \xi \alpha^2)\} \left\{ 1 \pm \phi\left(\mp \frac{2\xi \alpha - z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \right. \\ & \left. \left. + \exp\{\alpha z + \xi \alpha^2\} \left\{ 1 - \phi\left(\frac{2\xi \alpha + z}{2\sqrt{\xi}}\right) \right\} \right] - \frac{z \cdot q'}{\sqrt{\pi} k} \cdot P\left(\frac{z}{2\sqrt{\xi}}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

where double signs in the equation (17) follow $z \leq z_1$ and $z \geq 2\xi\alpha$.

Now, if we give q , q' , α , k , θ_0 , θ_∞ and z_1 in the above solution numerical values supposedly available in the Subarctic Region, we can theoretical patterns of the vertical distribution of the temperature at any time and place in the Western Subarctic Sea Region.

First, for q and q' , we estimate

$$c_p \rho q \doteq 1.216 \times 10^{-2} \text{ gcal/cm}^2/\text{sec},$$

and

$$c_p \rho q' \doteq 0.043 \times 10^{-2} \text{ gcal/cm}^2/\text{sec},$$

from the value of heat received and lost at the latitude 50°N shown in the table of heat budget in "the Oceans." where c_p is specific heat of sea water at constant pressure, ρ density of sea water. And k is considered adequate to put $10 \text{ cm}^2/\text{sec}$. For θ_0 , θ_∞ and z_1 , we have few data to estimate them. But let us assume as $\theta_0 = 4^\circ\text{C}$, $\theta_\infty = 2^\circ\text{C}$ and $z_1 = 1500 \text{ m}$ by analogy with data of the *Carnegie* etc.. Lastly, α is not decided from data made available so far. In the NAMEKAWA's theory, he takes $\alpha \doteq 0.5 \times 10^{-4}$, but his theory does not contain the advection term despite the presence of the supply of warm water flowing in the Kuroshio region off Shionomisaki he treated of. Therefore, the value of α estimated by him may be somewhat smaller than it should be. Then we assume tentatively $\alpha = 10^{-4}$.

Using values assumed above, we get the vertical distributions of the temperature for $\xi = 10^3$, 4×10^3 and $3 \times 10^3 (\text{C.G.S})$ at $\omega t = -\pi$, $-\frac{3}{4}\pi$, $-\frac{1}{2}\pi$, $-\frac{1}{4}\pi$, 0 , $\frac{1}{4}\pi$, $\frac{1}{2}\pi$ and $\frac{3}{4}\pi$ shown in fig. 5. Patterns of the vertical distribution of the temperature at $\omega t = -$

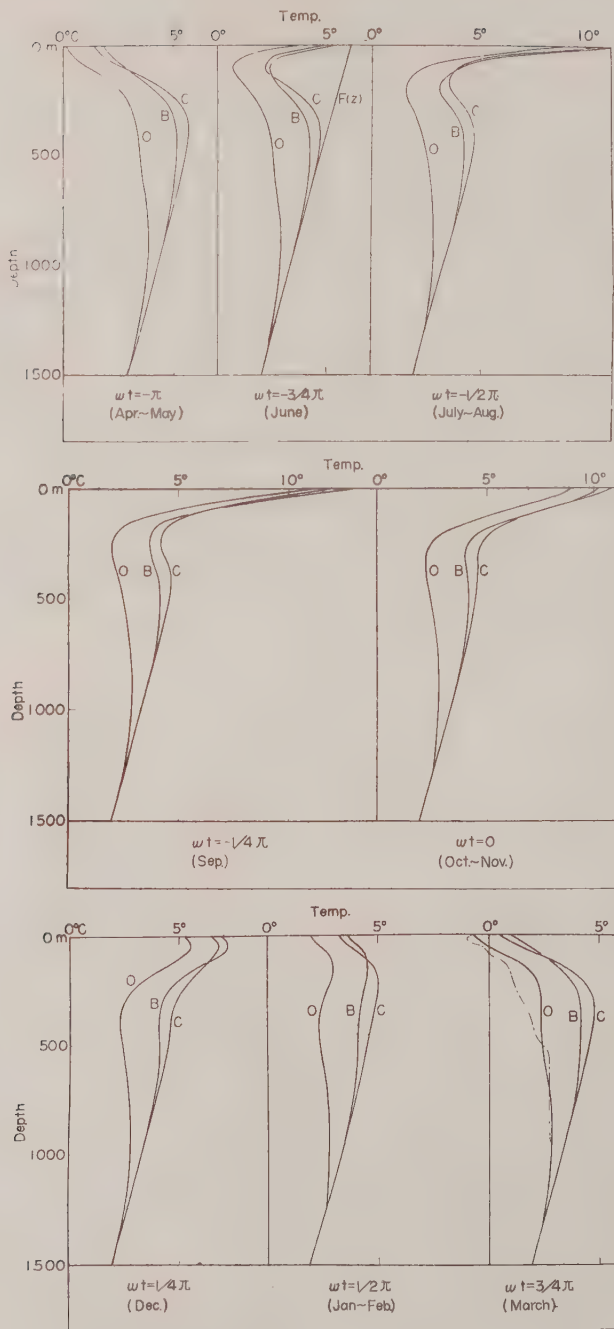


Fig. 5. Vertical distributions of the temperature at $\omega t = -\pi, -\frac{3}{4}\pi, -\frac{1}{2}\pi, -\frac{1}{4}\pi, 0, \frac{1}{4}\pi, \frac{1}{2}\pi$ and $\frac{3}{4}\pi$ obtained by the theoretical computation. C, B and O respectively show distributions for $\xi = 10^8, 4 \times 10^8$ and 3×10^9 (C.G.S.). $F(z)$ indicates the value of $\bar{\theta}$ at $x = 0$, intermitted line is the temperature distribution observed by the R. V. *Tenyo-Maru* (st. 22) in the east off Hokkaido, March 1955, showing one presentation of the O water.

$\frac{3}{4}\pi$ and $-\frac{1}{2}\pi$, each representing a specific time in June and July-August, agree in high approximation with ones which we obtained in C, B and O water during June to August. For other times of the year, it is almost impossible to compare theoretical distributions of the temperature shown above with the actual one, for we have scarcely obtained data of the temperature distribution in the Western Subarctic Sea Region, except on one occasion when the *Tenyo-Maru* was engaged in the survey at the sea east off Hokkaido in March 1955. The temperature distribution of O water obtained at that time is shown in fig. 5 so as to compare it with the theoretical one at $\omega t = 3/4$ corresponding to March. This is only one comparable example available for a time outside of the period of June to August. But the agreement between theoretical and observed distributions of the temperature in the one example (fig. 5) throw a hopeful light that our theoretical consideration and some assumptions stated up to now may be, to a certain extent, though roughly, available in explaining the process of the formation of the water systems in the Western Subarctic Region.

In closing this section, it may be convenient to add the notabilia of the present theoretical treatment:

1. We have made an attempt to give tentative assumptions for the vertical distributions of the temperature and the salinity in the Gulf of Alaska as the boundary conditions, resting on very few data available.

2. We assume u and k constant. But in a real ocean, u and k may be surely variable in time and place. Here they are boldly treated as mean values.

3. The treatment of the convection term in our theoretical consideration has been based on the NAMEKAWA's theory, though there still remains doubt if his assumption for the convection term essentially expresses the real mechanism of the convection itself.

4. As the quantity of q' may be very small, q' is only treated in equation (12) but excluded from equation (13) for simplification.

5. Conclusion.

In conclusion we may summarize the above theoretical consideration as follows:

- 1) Waters in the Western Subarctic Sea Region may have their origin in the Gulf of Alaska, and patterns of their vertical distributions of the salinity and the temperature are mainly formed by the advection of the water in the Gulf of Alaska (the Alaska current) and by the surface conditions such as diluting, cooling and heating.

- 2) C, B and O water systems that the author already pointed out are classified according to differences of ξ , the supplying effect of the water from the Gulf of Alaska; the process of their formations may be schematically represented as in fig. 6.

- 3) Annual variations in the vertical temperature distribution of these three water are estimated to be almost the same as pictures shown in fig. 5.

Acknowledgement: Here, the author expresses his sincere thanks to Messrs. I. GENSHO, Director, the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, N. WATANABE, Chief of the Oceanographic Section, and Dr. Yasukazu SAITO, Tokyo University of Fisheries for their constant encouragements and valuable advices. He also is indebted to Captain S. SAKAI of the R. V. *Tenyo-Maru* and her crew for their cooperations given to him during the present survey. M. ISHIDA of the Laboratory gave the author assistance in preparing the manuscript.

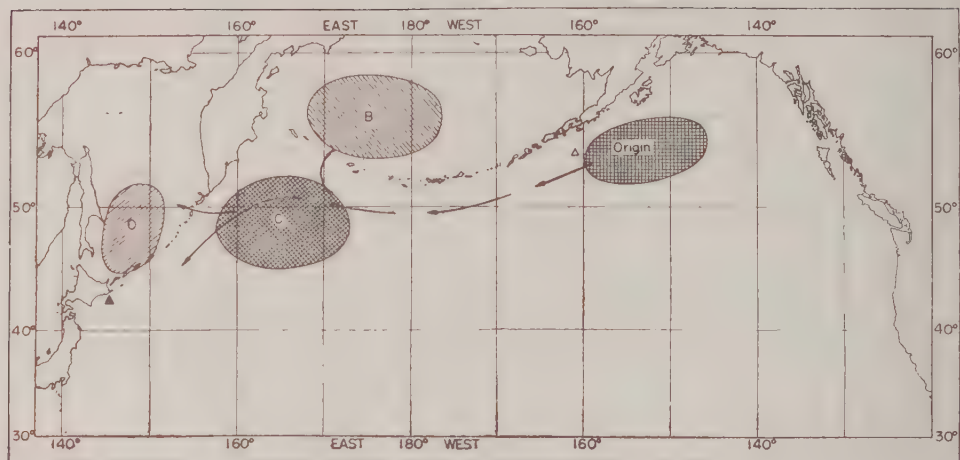


Fig. 6. Schematic representation of the distribution and process of formation of three typical water systems in the Western Subarctic Region.

▲ : station (st. 22) showing the characters of the O water observed by the R.V. *Tenyo-Maru*, March 1955.

△ : the *Carnegie's* station 124 (1924).

References

- FLEMING, J.A. *et al.*, 1945 : Scientific results of Cruise VII of the *Carnegie* during 1928-1929, under command of Captain J. P. AULT, *Carnegie Instit. Washington Pub.* 545.
- HIRANO, T., 1956 : The oceanographic study on the Subarctic Region of the North Western Pacific Ocean (I), *Bulletin of Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* No. 15.
- ICHIE, T., 1954 : On the distribution of oxygen and their seasonal variations in adjacent seas of Japan (II), *Oceano. Mag.* Vol. 6, No. 2.
- JACOBSEN, J.P., 1913 : Beitrag zur Hydrographie der dänischen Gewässer, *Medd. Komm. Havunders.*, Ser. Hyd., V. 2, No. 2.
- KISHINDO, S., 1940 : On the bottom temperature and the bottom current in the Pacific, *Hydro. Bulletin, Maritime Saf. Agen.*, Vol. 19, No. 8.
- On the water stratification and the deep sea current in the Pacific, *Hydro. Bulletin. Mar. Saf. Agen.*, Vol. 19, No. 11.
- KOENUMA, K., 1937 : On the hydrography of the south-western part of the North Pacific and the Kuroshio, Part II, *Memoirs of Imp. Mari. Obs. Kobe*, Vol. IV, No. 4.
- MASUZAWA, J., 1950 : On the intermediate water in the Northeastern Sea of Japan (II), *Oceano. Rep. of C. M. O.*, Vol. 2, No. 3.
- NAMEKAWA, T., 1935 : A theory of the annual variation of temperature of ocean or lake, *Memoirs of the college of Sci., Kyoto Imp. Univ.*, Series A, Vol. XVIII.
- PROUDMAN, J., 1952 : "Dynamical Oceanography," London, Methuen.
- SAITO, Yukimasa, 1952 : On the Oyashio Current (Part I), *Jour. Inst. poly. Osaka City Univ.* Vol. 3, No. 1.
- STOCKMAN, W.B., 1946 : A theory of T-S curves as a method for studying the mixing of water masses in the sea, *Jour. Mari. Res.*, Vol. VI, No. 1.
- UDA, M., 1935 : On the distribution, formation and movement of the Dichotherm water in the north-western sea region adjacent to Japan, *Umi to Sora*, Vol. XV, No. 12.

- , 1938: Researches on 'Shiome' or Current Rip in the sea and Ocean, *Geophys. Mag. Tokyo*, Vol. X, No. 4.
- , 1942: Subarctic Ocean (Hokuyo no Kaiyo), *Kagaku Asahi*, Nov.
- WATANABE, N., 1955: Hydrographic condition of the North-western Pacific (Part I), *Jour. Oceano. Soc. Japan*, Vol. 11, No. 3.

北洋の海洋学的研究—Ⅱ.

—北洋水系の形成について—

平野敏行

摘 要

前著“北洋の海洋学的研究—I”に於て1954年の天鷹丸の北洋海洋調査資料に基いて、北洋水系を「西部北洋中央水」(C water), 「ベーリング水」(B water), 「オホーツク水」(O water)に分類し、これら三水系の起源は東方アラスカ湾方面にあると考えられる事を述べた。こゝでは以上の考察について更に詳しい検討を加え、簡単な拡散方程式を基礎として塩分、水温の垂直分布に関し量的な考察を行い、これら三水系形成の模様を論じた。

即ち北洋水の塩分及び水温の垂直分布は、表面に於ける融水水及び熱の受授と、アラスカ湾方面にその起源を与えて、そのアリューシャン列島南側沿いに西流するアドベクションとを考慮した垂直拡散によつて決定される事、及びこの北洋水系内の三水系:C, B, O水はアドベクションによる影響度を特に意味する $\xi = \frac{k}{U}x$ の差によつて区別される事を推定した。尚この取扱いに於て滑川教授の理論に基いて、表層に於ける対流現象も考慮した。

アラフラ海のシロチョウガイ *Pinctada maxima* (JAMESON)についての二、三の知見

川 名 武・木 場 直*

緒 言

戦前、殷賑を極めたアラフラ海に於ける真珠貝漁業も第二次世界大戦のため中絶を余儀なくされていたが、1953 年真珠貝採取株式会社により再開され、水産庁では監視船を派遣して船団の監視、指導と調査に当つた。筆者は監視船第五太洋丸に乗船し East 漁場の調査に当つたのでその概要を述べる。

海水の塩素量及硝酸塩の定量は本所漁場化学科深井技官等に依頼した。茲にその労を深謝する

調査船の行動

第五太洋丸は 1953 年 8 月 26 日東京を出帆し、同月 29 日鹿兒島に寄港、9 月 2 日同港発、9 月 14 日 Boucaut Bay 避泊地へ到着し、9 月 18 日から 11 月 1 日まで East 漁場に於ける調査、11 月 6 日 Misool Is. 沖で仲積船からの補給完了の上同地発 11 月 20 日和歌山県串本港に入港した。

調査事項

A 海洋観測 漁場に於いて、表面から底部まで、水深 5 m ごとに採水测温し、海水を持ち帰って塩素及硝酸塩類の定量をした。プランクトン及び底質も採集した。

B 貝の調査 第 1 表及び第 1 図に示す位置で採取したシロチョウガイの殻高、殻長、殻巾、螺番線長、真珠層高、真珠層長、肉重量及ジintai部に於ける螺番線の深さ等を測定した。この外性別、生殖腺の状態、貝の附着生物及寄生生物、(TAKEMURA and OKUTANI(1955)にて発表)金ブチ (gold lip) 銀ブチ (silver lip) 等を調べた。なお成長度及び移動を調査するため下記の通り標識放流を行った。

位 置 Lat. 11°~14.5'S Long. 134°~25.5'E

年月日 1953 年 10 月 7 日

個 数 145 個

大 小 殻高 15 cm 以下 (個体別データ省略)

方 法 ガラス小板の裏に記号、番号を記入した紙片を貼布したものを、急結セメントで右殻の殻頂に近い部分に固着させた。

これがシロチョウガイ標識放流の嚆矢である。

結 果 及 意 見

以上のうち現在までに、取まとめ完了のものの要点を述べると

A 海洋観測

1) アラフラ海に於ては 9、10 月は季節風の交替期のため無風日の多いのを常態とするが、本年はやや変調らしく、無風日は極めて少かつた。正午に於ける気温は最高 31.5°C (10 月 26 日) 最低 26.2°C (10 月 2 日) で、30°C 以上を示した日は僅か 5 日間に過ぎなかつた。

2) 表面水温は無風日には昇温し、風あれば降温する。最高水温は 30.0°C (10 月 26 日)、最低水温は 25.8°C (9 月 19 日) であった。

3) 海水比重は 1.026 に近く、Cl の分析によつても 18.90~19.30% で、本邦近海の高鹹時に等しい。通常、上鹹層をなしている。

4) 硝酸塩類

調査に於ける硝酸塩類は表面から底部まで、その痕跡なく、只後述の黒色水帯の 10 m 以深にのみ $40\sim 160\ \mu\text{g/l}$ を検出した。帰航の際、航路上の表面水について約 20 点の採水を試みたが、ニューギニア附近と本州潮岬近海にその痕跡が認められた。

5) 赤 潮

アラフラ海では 10 月頃赤潮の起ることは既に和田 (1953) 等により注意されて居り、業者は「汐赤」と称しているが、本年も藍藻類 *Trichodisminum* による赤潮が所々に見られたが著しいものではなかった。

6) 黒 色 水

アル島の東部、ニューギニア沿岸の調査中、澄んだ (透明度 17 m) 黒色の水を見た。この水帯は Lat. $07^{\circ}-02^{\circ}\text{S}$ Long. $136^{\circ}-50^{\circ}\text{E}$ 附近が最も濃く、西するに従い淡くなり、セラム島沖では完全に消失していた。この水帯下の底部では視界全くゼロである。塩素定量によると Lat. $0.6^{\circ}-50^{\circ}\text{S}$ Long. 135°E では下鹹層をなし、Lat. $07^{\circ}-02^{\circ}\text{S}$ Long. $135^{\circ}-50^{\circ}\text{E}$ では上鹹層を呈していた。硝酸塩は水色の濃黒色の所程多く、既に雨季の始つたニューギニアの河水によるものと見られる。

B 貝の調査

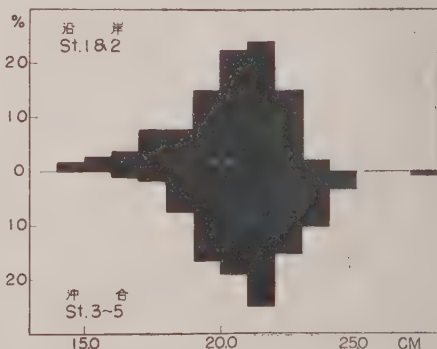
(貝の大きさの出現頻度)



第 1 図 調査貝の採取位置図

Fig. 1 Stations where the shells were collected

第 2 図に示す如く、殻高の最頻値は 21—22cm にあり、それ以上も、以下も急激に減少している。現在の制限殻長は日濠両国とも 16.5 cm あるが、制限以下の貝は極めて少ない。これから見ればシロチョウガイの漁場は貝の発生場でなく、生育場であることは明瞭である。



第 2 図 殻高別出現頻度

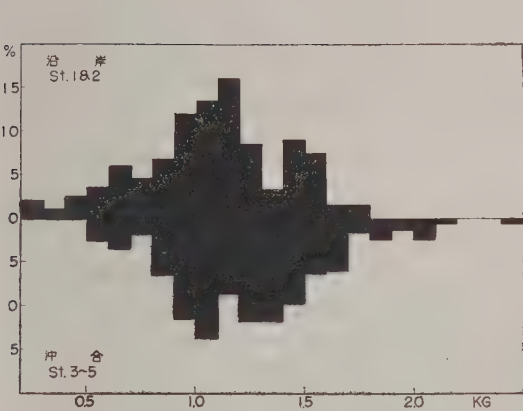
Fig. 2 Frequency histogram of shell height

(貝の各部分の関係)

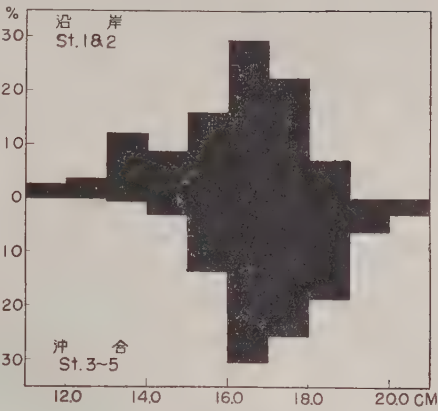
a) 真珠層高を x cm とし、殻高を y cm とするとこの回帰直線方程式は

$$y = 1.178x + 0.902$$

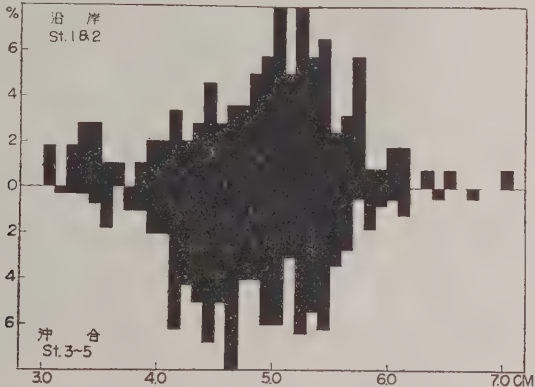
b) 蝶番線長を x cm とし、殻高を y cm



第 3 図 殻重別出現頻度
Fig. 3 Frequency histogram of shell weight



第 4 図 真珠層高別出現頻度
Fig. 4 Frequency histogram of pearl layer height



第 5 図 殻巾別出現頻度
Fig. 5 Frequency histogram of shell diameter

第 1 表 調査員の採取位置
Table 1. Stations where the shells were collected

番 号 Station No.	年 月 日 Date	位 置 Station	個 体 数 No. of individuals	船 名 採 貝 Boat name
1	Oct. 3, 1953	Lat. 11°38'S Long. 134°25'E	60	Kiyo-maru
2	Oct. 4	Lat. 11°41'S Long. 134°34'E	60	Tenjin-maru
3	Oct. 5	Lat. 11°18'S Long. 134°31'E	80	Chiyo-maru
4	Oct. 6	Lat. 11°15'S Long. 134°29'E	80	New Guinea- maru
5	Oct. 8	Lat. 11°41'S Long. 134°29'E	100	Nansui-maru

備考 No. 1. 2を沿岸, 3. 4. 5を沖合として論じた。
Stations 1 and 2 are discussed as the habitat near the coast and others are as the open sea in the report.

とするとこの回帰直線方程式は $y=1.312x+0.541$

c) 全重量を x kg とし、殻高を y cm とするとその回帰曲線の方程式は

$$y=18.84x^{0.261}$$

d) 殻高を x cm とし、殻重を y kg とするとその回帰曲線方程式は

$$y=20.11x^{0.241}$$

を以て表わされる。

(シロチョウガイの特質)

雌雄の比 調査を行つた 260 個体について見ると合 162 ♀ 83 不明 15 で、殻高 19.9 cm 以下と 20 cm 以上とに区別して雌雄の比を見ると夫々 1 : 3.53, 1 : 1.63 で若貝には雄が多く老貝に到るに従いその比を減じ和田 (1953) の指摘した如く雄性先熟であることが窺れる。

金緑銀緑の比 East 漁場沖合のもので見るとその比は 1 : 3 であり、更らに性別で見ると合 1 : 3 強♀ 1 : 4 弱である。East 漁場沿岸部には殆んど金緑のもりりない所を見ると沖合水の影響のある所は金緑が多いとも思われるが水質の外底質も関係するものかも知れない。

(貝の成長と環境)

泥質の East 漁場の発見される以前に於いては漁場の底質はリーフ地を最良とし、砂泥地を不適とされてきたが、East 漁場の貝と West 漁場の貝の成長を比較して見ると前者は稜柱層が大で殻巾が厚い、即ち成長が可良である。これから見て貝が全部埋まらない程度の泥質なら寧ろ良く、シロチョウガイはこの類のうちに最も混濁水に耐え得るものであろう。

(貝の移動説)

TALavera (1931) はヒリッピン島のシロチョウガイについて固着時代に貝自身の移動を認め、MALPAS (1933) はセイロン島の真珠貝につき潮流のため漁場が 16 哩移動したことを報告している。今回の調査によると：——

- i 漁場に於ては成貝に比較し稚貝は甚だ少ない。
- ii 成貝の殻高分布を見ると 21 cm 級にピークがあり、それ以下の中貝及びそれ以上の老貝は急減する。(第 2 図)
- iii 沖合漁場のものは沿岸漁場のものより大形である。(第 2 ~ 第 5 図)
- iv 漁場について見ると同一底質でありながら貝の密集したところと極めて少ないところとがある。
- v 貝はリップル、マークの底や、くぼみのところには特に多い。

等の事実から、沖合成育場で産卵された卵及浮游時代のラーバは北西季節風による皮流により沿岸部に濃密区域を生じこゝに定着する。成長して byssus を消失し、冬期の荒天期の底流(皮流と反対方向)と波浪(高さ 2 m 以上、巾 5 ~ 7 m 以上のリップル、マークを作り得る)とにより次第に流され、恰も大風に木葉が密集部分を生ずるが如く、粗密の場所が出来凸凹の多い所ではくぼみに落ちる。

猶殻高 21 cm 以上のものが急激に減少するのは更らに深所に運ばれて、潜水可能深度外に逸脱することも一原因をなすと考える。*

(East 及び West 漁場の比較)

嘗つて邦人によつて発見された十文字漁場及北漁場を含む West 漁場は出漁前から大いに期待されていたが 1 汐平均漁獲高は 70 屯内外で意外の不振であつた。之に反し Boucaut Bay の East 漁場は 1 汐平均漁獲高は 120 屯を上廻つて完全な回復を示した。

* 1955 年石塚技官の標識放流したものうち 1 個が 1956 年採取され、再捕位置は、放流点から 8 哩距つた。

過去の観測資料なく全くの推論であるが、West 漁場は印度洋水の流入が以前より強勢となり、沿岸水を好むシロチョウガイの蕃殖には少々不適の状態になつたのではないかと想像する。之は北半球に於ては太平洋に於ても大西洋に於いても暖流が強勢となり北方海域の水温上昇を招来したことと同じ原因によるものと思われる。

(輸採漁法と蕃殖施設)

輸採漁法：アラフラ海の漁場は面積広大であるから、漁場を分割して毎年の漁場を決定して操業すべきであらう。この場合の禁止年数の決定には更に調査を必要とする。ここに考慮すべきことは余りに長期間の休養を与えると老介を潜水可能水深外に逸脱せしめることである。

投石(礫)：卵及ラーバの密集区域は沿岸部としたが、沖合でも附着物さへ与えれば相当数の採苗は可能であらう。稚貝は小指大の礫にも附着していることを実見したが 19 区沖合のバンクの如きは礫でも埋没しない底質であるから毎年投石(礫)事業を行うべきだと考える。

文 献

TAKEMURA and OKUTANI (1955).

Note on attached animals on the Silver-lip pearl oyster, *Pinctada maxima* (JAMFSON), collected from "East" fishing ground of the Arafura Sea. *Bull. Jap. Soci. Fishs.*, **21**(2)

和田清治 (1953)

シロチョウガイとその漁業について (Biology and fisheries of the silver lip pearl oyster). 水産増殖叢書 1

MALPAS, A. H. (1933)

Further observation on the age and growth rate of the Ceylon Pearl Oyster, *Margaritifera vulgaris*, with special reference to Oysters of Donnan's Muttuvarattu Paar. *Ceylon Jour. Sci., Sci., Sec. C*, **5**: 21-48.

TALAVERA, F., and FAUTINO, L. A. (1931)

Industrial shells of the Philippines. *Philip. Jour. Sci.*, **5**(3): 321-350.

On *Pinctada maxima* (JAMESON) in the Arafura Sea

Takeshi KAWANA and Sunao KOBAYASHI

Synopsis

After the end of World War II, the pearl oyster fishing in the Arafura Sea was reopened for the Pearl-Shell Fishing Company of Japan in 1953 under the supervisions of the Australian Government as well as the Japanese Fishery Agency. The senior author participated on board an inspection boat to investigate the ecology of white lip oyster, *Pinctada maxima*, in the fishing ground for a period of 45 days ending in November 1, 1953.

At five stations given in Fig. 1 and Table 1, hydrographical conditions were observed and shells collected for research. In addition, 145 shells, each under 15 cm in length, were liberated with tags at a station, 11°145' S., 134°2.5' E. on October 7.

Results and Discussion

1) Hydrographical condition: Generally the surface temperature of the sea was high on calm days but low in windy days; the maximum temperature was observed at 30.0°C on October 26, and the minimum at 25.8°C on September 19. Specific gravity of the sea water was about 1.026; and the chlorinity was measured at 18.90—19.30 ‰.

2) Biological observation: As for the size of shells Figs. 2—5 show frequency histogram for shell height, weight, pearl-layer height and shell diameter, respectively. In regard to distribution and movement of the oyster, it can be said that young oysters on the fishing ground were found much fewer in number than the adult. Oyster obtained at Sts. 1 and 2 were generally smaller in size than those obtained at Sts. 3—5.

The distribution of the oyster has little correlation with the nature of the bottom, though it was to be noticed that they were found in abundance on beds bearing ripple marks as well as in depressions. The above observations may suggest some features of migration followed by the shells.

Behaviours of Fishes Entering Trap Nets

Hideaki MIYAMOTO

Introduction

Of all the fishing gears employed in coastal waters of Japan, trap nets land the greatest amount of food fish with the annual catch averaging 343,000 metric tons for the period of 1951 through 1955. Principle of the trap net construction is simply to provide some sorts of device for entrapping fishes with a means of directing them into the impounding structure.

Essential components of a trap net comprise : a bag shaped like a spindle which functions impounding fish, a ship-shaped funnel and a playground to concentrate and direct fish toward the bag, and a leader to turn fish toward the playground and therefrom to the bag.

Although trap nets have been producing good catches in most of coastal waters of Japan, they have many problems to be solved for improving their efficiency, because the nets are of various types as shown in Figs. 1 to 4.

Figs. 1 and 2 show a type of trap net with a bag and only one entrance open to one side of the leader. This type of nets is used to catch such fishes as yellowtails, tunas and mackerels that are known to migrate in school only to one way. In this type, the funnel and the bag are usually attached in the opposite of the head (receiving side) of the leader (Fig. 1), but in a special case they are placed on the same side of the head of the leader according to conditions of current and topography of a fishing ground (Fig. 2). It is particularly important to know how much catching efficiency differs with the site of a bag concerning to the head of the leader.

A 2-mouth-1-bag-type of trap net shown in Fig. 3 has two entrances open on both sides of the leader and is used for catching fishes whose migratory direction is not definite or unknown. In practice, however, we can scarcely determine which type is more effective.

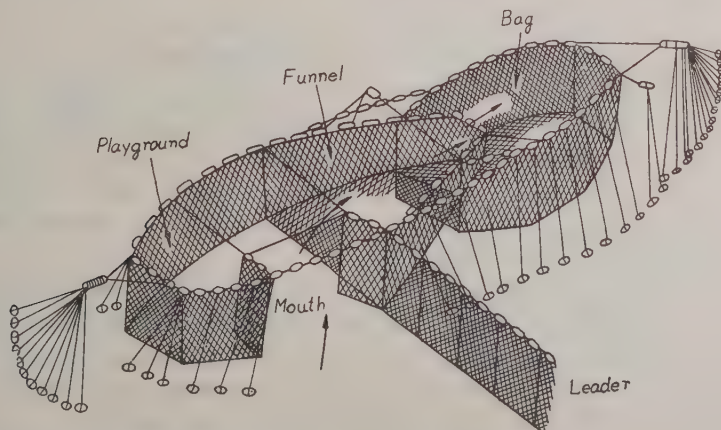


Fig. 1. Common type of 1-mouth-1-bag trap net.

Received September 28, 1956.

Contribution A No. 30, from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

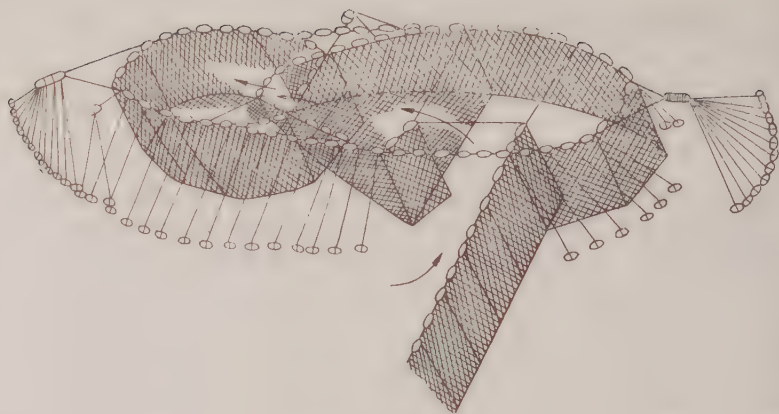


Fig. 2. A modification of 1-mouth-1-bag trap net.

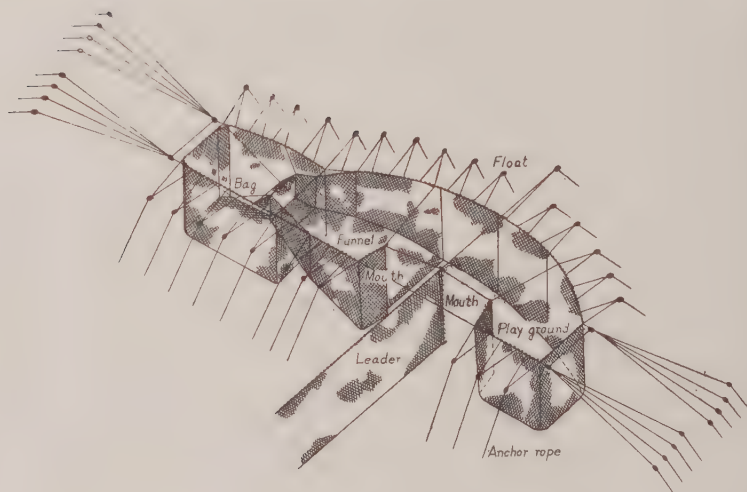


Fig. 3. Two-mouth-1-bag type of trap net.
(Reproduced from Fishing Gear in Hokkaido, 1937)

tive to entrap fish, the former or the latter.

As shown in Fig. 4 there is another which is called a 2-mouth-bag-type, symmetrically constructed with two funnels and bags. This type of net is used to catch fishes such as sardines, herrings, mackerels, salmon and other species that usually come in fishing grounds in a great shoal. It would benefit fishermen to clarify comparative efficiency of this type with the former two described above.

A trap net, though it may keep a most desirable shape under water only where no current is flowing, is liable to be deformed more or less by currents present in the field. Deformation of the net, if serious, would prevent fish from entering the bag and even drive them out of it. In fact, whenever a trap net is operated, the catching efficiency would be inevitably affected by directions and velocities of the current.

In this report the writer, on the basis of observation made with a 2-mouth-bag-type net, describes how fish select positions of the bag when they enter it, and how the selectivity is affected by directions and velocities of currents.

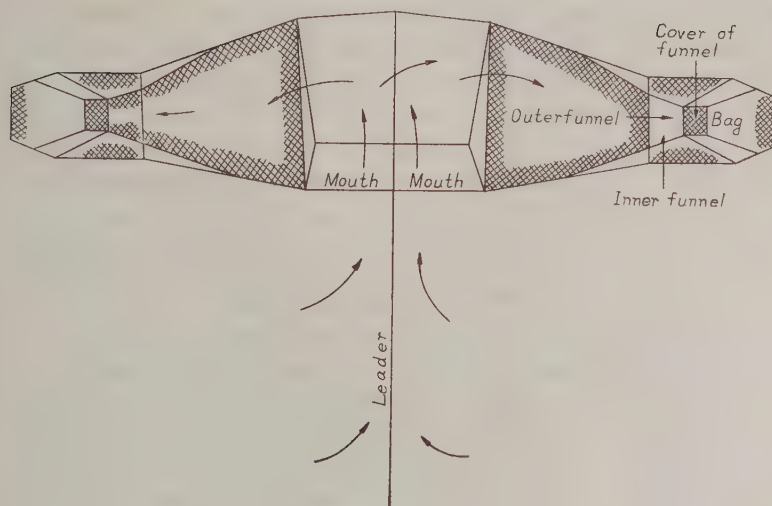


Fig. 4. Two-mouth-2-bag type of trap net.

Here the writer wishes to express his best thanks to Mr. Akio Yoshikawa and his employer, the Taiyo Fisheries Company, for their kind assistances given to him during this investigation.

Outline of the Experiments

Data used in the study were obtained from a net set on the coast off Kaitorima, Hokkaido, on the Japan Sea. Major dimensions of the net used for experiments are schematically illustrated in Fig. 5; the leader was 540 m in float line length, the entrance 40.5 m in width on the head of the leader and 26.25 m on the back. Depths of water where the net was set average 27 m. It may be noticed that the funnel and the bag installed on the right are a little larger than those on the left.

There were in the ground two main currents, one flowing southward, and the other

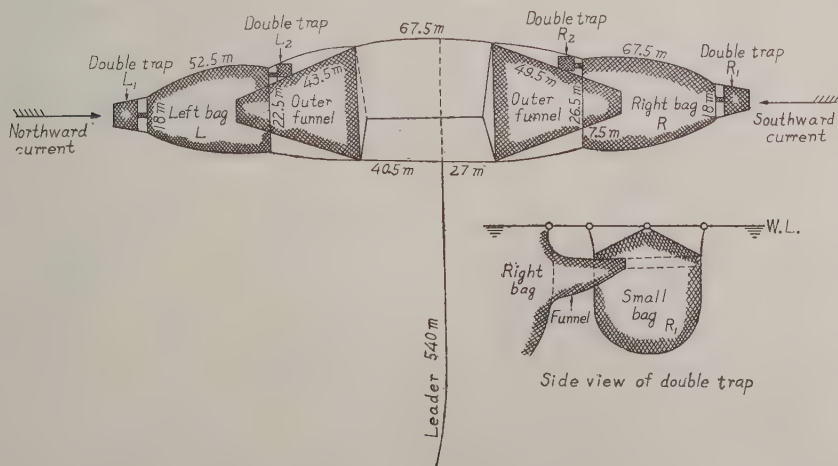


Fig. 5. Two-mouth-2-bag type of double trap net used for the experiments. The number shows the length of cork line in meters.

Table 2. Frequency of catch and number of fish caught during experiments, June 12 to July 31, 1955

Kind of fish		Frequency of catch (Ratio)	Number of fish (Ratio)
✓ Bluefin tuna (<i>Thynnus thynnus</i>)	large	2.8	3.8
	medium	1.6	3.5
	small	1.8	7.5
Dolphin (<i>Coryphaena hippurus</i>)		3.6	30.0
Mackerel (<i>Scomber japonicus</i>)		1.3	4.0
Yellowtail (<i>Seriola quinqueradiata</i>)		1.3	0.9
Genuin porgy (<i>Pagrosomus major</i>)		1.4	0.2
Plaice (<i>Paralichthys olivaceus</i>)		0.8	0.6
Fat bass (<i>Stereolepis ishinagi</i>)		4.0	1.2
Shark		0.5	0.3

It was noticed that those pelagic species caught then and there were on their way of northward migration, and that the right bag was situated on the northern side of the net.

2. Efficiency of double traps in catching yellowtail :

As mentioned above, yellowtail seems to have no selective action for the position of a bag whether it is on the right or left. An improved type of trap net recently introduced for catching yellowtail has, inside of a large bag, one or two more small traps so as to secure the catch, and they are known as double traps among fishermen. These bags are required to be hauled only when a number of fish have entered them, which could be easily observed from the boat. The net used for the experiments also had four double traps, each two in the left and right bags, respectively, as shown in Fig. 5. Table 4 indicates the number of yellowtail caught according to bags.

Now, let L , L_1 , L_2 and R , R_1 , R_2 denote the position of bags as shown in Fig. 5, respectively, then we can sum up the frequency with which fish were caught and the total number of yellowtails caught in each bag as shown in Table 3.

Table 3. Frequency of catch and number of yellowtail caught by position of bag

	Position of bag	Frequency of catch	Number of fish caught	Percentage
Left trap	L_1	13	3,526	24.8
	L_2	11	3,335	23.6
	(Subtotal)	24	7,011*	49.3
	L	9	346	2.4
Right trap	R_1	11	4,435	31.3
	R_2	10	2,027	14.4
	(Subtotal)	21	6,592*	46.4
	R	10	263	1.8
Total		64	14,212	100.0

* Includes a number of individuals of which the bag position was not recorded.

Table 4. Number of yellowtail which entered each bag of double trap during the observed period

Date	Left bag			Right bag			Total
	L ₁	L ₂	Subtotal	R ₁	R ₂	Subtotal	
June 10	0	350	350	150	400	550	900
" "	340	0	340	0	0	0	340
" 21	336	0	336	0	0	0	336
" 22	60	70	130	100	300	400	530
" 26	0	0	0	1,500	0	1,500	1,500
" 29	0	0	0	400	200	600	600
" 30	200	700	900	400	0	400	1,300
July 1	350	600	950	700	400	1,100	2,050
" 5	250	400	650	400	250	650	1,300
" 7	150	250	400	250	87	337	737
" 13	20	25	45	35	20	55	100
" 16	60	520	580	0	0	0	580
" 21	0	20	20	0	100	100	120
" 24	250	150	400	150	100	250	650
" "	460	0	460	0	0	0	460
" 26	600	250	850	350	0	350	1,200
" 27	450	0	450	0	170	170	620
Total	3,526	3,335	6,861	4,435	2,027	6,462	13,323

L₁, L₂, R₁ and R₂ show the position of small bag of double trap respectively, corresponding to those in Fig. 5.

Again the above values in Table 3 are indicative that yellowtail would scarcely select the position of bags, except the difference between R₁ and R₂, which might be explained by presence of the southward current more prevalent than the northerly current as far as available data were concerned. Attention should be drawn to a fact that over 95 per cent of the total catch were secured from four inside-bags of double traps, the rest from the outer bags.

3. Selective action of fish under influence of the current :

A question as to whether fish choose the right bag or the left when they are enclosed in the playground might depend on their own behaviour. On the other hand, the directions and velocities of currents may also affect the selectivity of bags as well as the behaviour of fish.

The current velocities encountered on every hauling may be divided into three classes : 0—0.3, 0.3—0.6 and over 0.6 knot for both directions, respectively. Table 5 gives the number of hauling, frequency of catch, and total number of fish entrapped in each bag, except for the double traps, according to the current velocities, directions and positions of the bags. The values in the table may permit one to correlate currents and catch in bags at different positions for four major species in this way.

(1) Adult bluefin tuna

The northward current had very favorable influence upon efficiency of the right bag for entrapping large-sized bluefin tuna, while no influence on the left. However, under the southward current the difference of catches between the left and right bags became slight.

From these facts it may be assumed that bluefin tuna coming in that fishing ground are more liable to turn to right than to left, and at the same time they likely follow the current when entrapped in the playground. Catches were most abundant under the velocity of 0–0.3 knot, but a considerable number of them were caught even under stronger currents. They were never entrapped in double traps.

✓ (2) Young bluefin tuna

Young bluefin tuna also showed almost the same habits as the adult, except a sharp decrease in catch under the velocity over 0.3 knot. Inasmuch as the results observed in the fishing ground are concerned, a school of tunas usually enter from the left side of the entrance, while no entry was evident from the right.

According to Bradford (1954), tunas in the Mediterranean Sea would behave to turn to the clockwise direction, never showing counterclockwise movement. If the tunas in the waters adjacent to Japan had the same habit as the Mediterranean tunas, a reason for prosperous catch in the right bag could have easily been explained. No evidences that would make his statement applicable to Japanese tunas have been made available from skilled fishermen in the country, however. Instead, the reason why catch of bluefin tuna was better under the southerly current than the norther remains to be solved.

Table 5. Frequency of hauling and catch, number of fish caught relating to direction and velocity of current in the left and right bag.

(A) Bluefin tuna (large and medium)

Direction of current and position of bag	Velocity of current (knot)	H	C	C/H	N	N/C
Northward left bag	0.0–0.3	5	1	0.2	5	5
	0.3–0.6	4	0	0	0	0
	0.6—	1	0	0	0	0
Northward right bag	0.0–0.3	6	3	0.5	132	44
	0.3–0.6	5	1	0.2	3	3
	0.6—	4	2	0.5	18	9
Southward left bag	0.0–0.3	16	4	0.25	47	12
	0.3–0.6	12	4	0.33	16	4
	0.6—	7	1	0.14	2	2
Southward right bag	0.0–0.3	17	4	0.24	17	4
	0.3–0.6	6	3	0.50	138*	46*
	0.6—	1	0	0.00	0	0

* 134 individuals were caught by only one hauling.

(B) Bluefin tuna (small)

Direction of current and position of bag	Velocity of current (knot)	H	C	C/H	N	N/C
Northward left bag	0.0–0.3	5	2	0.40	15	8
	0.3–0.6	4	0	0	0	0
	0.6—	1	1	1.00	6	6
Northward right bag	0.0–0.3	6	2	0.33	397	199
	0.3–0.6	5	1	0.20	5	5
	0.6—	4	0	0.00	0	0
Southward left bag	0.0–0.3	16	3	0.19	133	44
	0.3–0.6	12	1	0.08	18	18
	0.6—	7	0	0.00	0	0
Southward right bag	0.0–0.3	17	10	0.59	861	86
	0.3–0.6	6	1	0.17	30	30
	0.6—	1	0	0.00	0	0

(C) Yellowtail

Direction of current and position of bag	Velocity of current (knot)	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>C/H</i>	<i>N</i>	<i>N/C</i>
Northward left bag	0.0—0.3	5	1	0.20	12	12
	0.3—0.6	4	0	0.00	0	0
	0.6—	1	0	0.00	0	0
Northward right bag	0.0—0.3	6	2	0.33	24	12
	0.3—0.6	5	0	0.00	0	0
	0.6—	4	0	0.00	0	0
Southward left bag	0.0—0.3	16	4	0.25	170	43
	0.3—0.6	12	1	0.08	3	3
	0.6—	7	0	0.00	0	0
Southward right bag	0.0—0.3	17	4	0.24	118	30
	0.3—0.6	6	1	0.17	12	12
	0.6—	1	0	0.00	0	0

(D) Plaice

Direction of current and position of bag	Velocity of current (knot)	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>C/H</i>	<i>N</i>	<i>N/C</i>
Northward left bag	0.0—0.3	5	2	0.40	30	15
	0.3—0.6	4	3	0.75	14	5
	0.6—	1	0	0.00	0	0
Northward right bag	0.0—0.3	6	0	0.00	0	0
	0.3—0.6	5	3	0.60	13	4
	0.6—	4	0	0.00	0	0
Southward left bag	0.0—0.3	16	5	0.31	44	9
	0.3—0.6	12	9	0.75	56	6
	0.6—	7	4	0.57	15	4
Southward right bag	0.0—0.3	17	8	0.47	60	8
	0.3—0.6	6	1	0.17	1	1
	0.6—	1	0	0.00	0	0

H : Number of hauls including those that produced no catch.

C : Frequency of catch.

C/H : Ratio of catch.

N : Number of fish caught.

N/C : Average number of fish per catch.

(3) Yellowtail

In case of yellowtail, differences either in the number of fish caught or in frequency of catch were hardly noticeable between the right and left bags including cases of double traps. Most of the catches were hauled under the velocities of less than 0.3 knot. The fact is suggestive that if the double traps were not attached, yellowtail might have escaped from the net under the prevalent currents.

(4) Plaice

Both northern and southern currents seem to render the left bag to catch a greater number of plaice than the right. The plaice appeared to have a habit different from that of the three species described above, for they were often caught in currents which were fairly strong for the trap net operation. The fact leads one to an assumption that the movement of plaice would become more active under the velocities over 0.3 knot than when they were in weaker currents.

Calculation of Influence of the Current Velocity on Catch

Let *H* denote the number of hauls, *C* frequency of catch, and *N* total number of

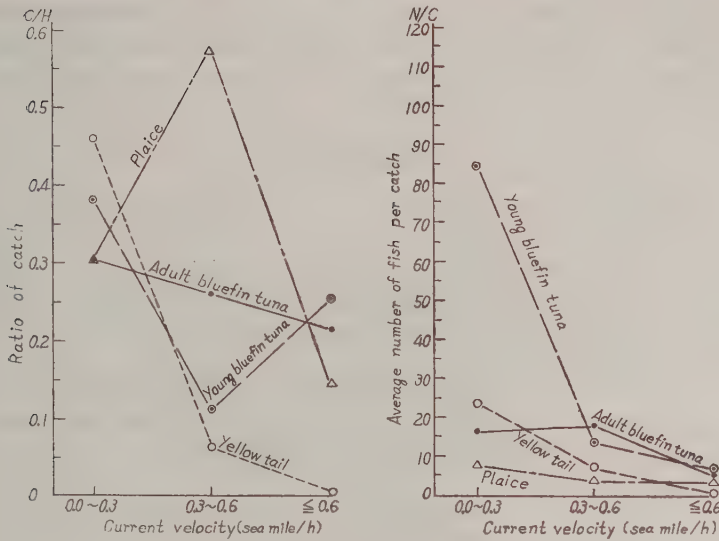


Fig. 6. Relation between current velocity and catching ratio (C/H) or average number of fish per catch (N/C).

fish, then catching ratio C/H and average number of fish per catch N/C may be calculated by each class of current velocities for the whole haulings.

From Fig.6 showing the results, one may understand that the faster the current flows, the catch becomes the fewer both in catching ratio C/H , and in average number of fish per catch N/C .

These experiments carried out in the fishing ground for yellowtail off Kaitorima, Hokkaido, agreed in the result with similar experiments conducted in the water off Kochi Prefecture by I. Horiuchi (1956).

Summary

Using a 2-mouth-2-bag-type of trap net as shown in Fig. 5, behaviours of some kinds of fishes were studied in regard to the selectivity of the position of bags and the entrapping efficiency affected by current directions and velocities when they entered the bags. Major findings are:

1. Pelagic fishes like bluefin tuna, dolphin and mackerel showed a remarkable behaviour, common among them, to choose the right bag. Whereas no common behaviours were found among neritic fishes such as yellowtail, porgy, plaice and some other species.
2. Yellowtail, one of the most important species for trap net operations, had no selectivity of position between the right and left bags. They showed a peculiar habit to enter through a very narrow opening to a bag which was specially constructed to entrap them.
3. The northern current was effective to increase catch in the right bag, but ineffective for the left, while the southward current brought considerable catches of tunas to both bags.
4. In case of plaice the left bag had a little better catch than the right.
5. On the whole, the bag installed at the further end of a trap in the northerly current caught more fish than the bag at the opposite end for almost all kinds of fishes.

observed in the experiments. The faster flew currents the poorer became catches. Particularly, catches, except for plaice, sharply declined in the velocities of current over 0.3 knot. The upper limit of current velocity for the operation of trap net has been estimated about 0.5—0.6 knot.

References

- BRADFORD, E. 1954. *World Fishing*, 3 (5), (Cited from *World Fisheries Abstract* 5 (6), p 15 Nov.—Dec., 1954).
- Hokkaido Fish. Exp. St., Staff of: 1937. Fishing gear in Hokkaido (Japanese), Samonji, Hokkaido.
- HORIUCHI, I. 1956. Double Trap Nets (Japanese). *Teichi* (Set Net Fishery) No. 10,
- MIYAMOTO, H. 1951. Study on the set net (Japanese with English synopsis). *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* No. 2, pp. 122.
1952. Theory and practice of the set net fishery (Japanese) pp. 322, Kawade Tokyo.
1953. How do fish select positions and kinds of the bags when entering into "Masuami"? Part I. (Japanese with English synopsis). *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 19 (4).
- MIYAMOTO, H. and E. SHIODA
1954. *Ibid.*, Part II, 19 (10).
1954. *Ibid.*, Part III, 19 (11).

落網にはいる魚の行動習性について

宮 本 秀 明

抄 録

落網は現在我が国で使用されている定置網の中で、その構造漁法共に最も進歩したものであるが、漁獲性能そのものから見ると、まだ多くの問題が残されている。

例えば「片口片落し」と呼んで身網への魚の入口が垣網の一方の側だけに開き、昇りと箱が魚を受ける反対側に昇りと箱を置くことを原則としており(第1図)、垣網が魚を受ける側と同側に昇りと箱を置くこと(第2図)は稀である。然し網を敷設する場所の地形や海況或は、漁獲物の種類によつては後者を選ぶ方が有利な場合もある様に思われるが、若し後者を選んだ場合、前者との間に魚の箱網への落ちの難易—従つて漁獲上に優劣があるかどうか？

また「両口片落し」と呼んで、身網への魚の入口が垣網の両側に開き、1個の昇りと1個の箱を備えたものがある(第3図)。「片口」はブリ・マグロなど、その漁場附近での魚の移動回游方向が一定している場合、或は一定していると推定される場合に採用されるが、実際問題としては、漁期の推移による来游方向の変化や漁獲全魚類の行動習性を考慮した場合、「片口」を採用すべきか、「両口」を採用すべきかに迷う漁場も多い。

更に「両口両落し」と呼んで、垣網を中心に左右対称に夫々昇り及び箱網を備えた落網があるが(第4図)、「片落し」と「両落し」との間の漁獲性能の優劣はどうであろうか？

ブリ落網における「二重落し」の発明は、ブリに関する限りこの網の漁獲性能を著しく増進せしめたが、これらの具体的な効能はどうであろうか？

落網は潮流の抵抗を受けて変形し、網の変形は魚の入網を妨げ、入網した魚を追出す。従つて潮流の網に対する流向や流速が漁獲を如何に左右するかは、落網にとつて最も重要な課題の一つである。

以上の様な諸問題の解決の一部として、第5図に示すような両口両落網について、此の網にはいる魚が左右の箱及び二重落網に如何に配分されるか、その配分は潮流の流向や流速によつてどのように変えられるかを見て次の様な結論を得た。

1. マグロ・メヂ・シイラ・サバなど表中層を泳ぐ魚が、しかも大洄游をする遠洋性のものは右箱に多くはいり、左箱に落ちにくいという共通の性質を現わし、ブリ・タイ・ヒラメなどは左右の相違がないか、或は逆に左に多いものもあり、浮魚の様な共通の性質を示さない(第1・2表)。

2. ブリは箱網及び二重落し共に左右で、入網に殆んど相違が無いと見て好い。即ち箱の位置を選択しない(第1~4表)。

二重落しの効果はすばらしく、全漁獲ブリの95%以上が二重落しで獲られた。

3. 揚網時の潮流を上り潮と下り潮に分け、それ等を更に0.~0.3 湊/時未満、0.3~0.6 湊/時未満、0.6 湊/時以上の三段階に分け、これらの流向・流速別・魚種別の全揚網回数に対する入網回数及び漁獲回数とから(第5表)、潮流と漁獲の関係を主要漁獲について見ると

a. マグロは上り潮の場合左箱に極端に入りが悪く右箱に多いが、下り潮の場合は左箱への入網も多くなり、左右の差が少くなる。即ちマグロは本質的には右に向う性質を持ち、潮流に対しては潮下を選ぶとする。漁獲は0.3 湊/時以下の流速に多いが、それ以上の場合も可成りの漁獲を見る。

b. メヂもマグロと同じ性質を現わすが、唯0.3 湊/時以上の流速になると、漁獲は著しく減少する。

c. ブリは潮流による影響が最も少く、左右への配分を余り変えないようであるが、漁獲は下り潮のときに多いようである。0.3 湊/時以下の潮流で漁獲の殆んどを占め、0.3 湊/時以上では漁獲を期待出来ない。

d. ヒラメは上り潮下り潮共に漁獲があるが、特に下り潮の左箱に多い。入網率は0.3 湊/時未満のときより0.3 湊/時以上のときに多い。

4. 潮流の強さは、漁獲に大きい影響を持つ。ヒラメの場合を除いて0.3 湊/時前後を限界とすると見て好いであろう(第6図)。

本試験は北海道貝取瀬地先、太平洋漁業ブリ漁場で行われたものであるが、高知県新井ブリ漁場における堀内岩次郎氏の同様の試験結果(ていち、第10号、1956年)も全く此の観測に一致した。

鮪延縄用餌料イカに関する研究-I.

ラテックス-スポンジ製擬餌イカについて

小山 武 夫

緒 言

南方鮪延縄漁場においてはその水温が高いため操業時の餌持が非常に悪い。この餌持の問題を解決するためにも、亦餌料の鮮度保持並びにその船内格納、運搬などの繁雑を簡疎にするためにも、適当な擬餌の出現は以前から要望されていることである。この点から著者は柔軟なラテックス-スポンジゴムを使つて本物に似た擬餌イカを製作し、これと鮮魚餌料との餌料効果比較試験を行つた。試験は神奈川県水産試験場の調査船相模丸に委託し南方漁場において実施してもらつた。

本試験は実験回数も少く、又実験方法についても現場の諸般の事情によつて制約され満足すべき充分な方法を探ることができなかつたため、充分信頼し得べき結論を得ることはできなかつたが、一応の結果を得たので、これを取まとめて報告する。

実 験

1. 実験に使用した擬餌イカの構造

擬餌の製作に当つてはマグロの生物学的感覚、即ちその視覚、嗅覚、味覚などについて究明した上で、その特性に適當したものを作るべきであるが、今回は先づ外觀を主とし、柔いラテックス、スポンジゴムで普通大のスルメイカに似た形のものを作り、なお実物とよく似た実感をもたせるため雲母粉、貝殻粉などを塗つて色彩、光沢をもたせた。(第1図)

この擬餌イカは全長 35 cm、重量 40 g であるが、その密度が小さく水中で浮上るので、その胴体内に 60 g 程度の砂を入れた。これを海中に 5 min 位放置すると吸水して空中重量は約 130 g となるが、海水中重量は同大のスルメイカと略々同等となる。

なお実験に当つては生イカに似た嗅感、味をもたせるという考えで、これをイカ油の鹼化物中にひたした上で使用した。

これを延縄に使用するに際しては生イカの場合と同様にその胴部に鉤を取付けた。

2. 試験方法及び試験の際の漁業条件

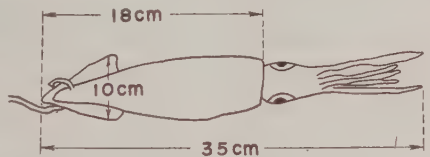
1953 年 3 月、神奈川県水産試験場の調査船相模丸(200 トン)が南方漁場において延縄による鮪漁場調査を実施するに際し、前記擬餌を普通の冷凍サンマ、冷凍スルメイカ餌料と混用してその釣獲効果を比較した。相模丸はこの調査航海においては第1表に示す如く 10 回の延縄操業を行つたが、表示の如くその No. I 操業においては各鉢の No. 5 鉤に擬餌を使用し、又 No. V~X 操業においては延縄の最後の 5 鉢にはそのすべての鉤に擬餌を使用した。

3. 試験結果及び考察

第1表に示す如く、本試験は 1) 各鉢の No. 5 鉤に擬餌を使用した実験(No. I 操業)と 2) 延縄の最後の 5 鉢に擬餌を使用した実験(No. V~X 操業)との 2 種に大別される。よつてこの両者の場合につき次の如く考察を行つた。

3.1. 擬餌を各鉢の No. 5 鉤に用いた場合

擬餌を各鉢の No. 5 鉤に使用したのは No. I 操業においてのみであるが、その結果を冷凍スル



第1図 擬餌イカ

第 1 表 漁場及び操業条件

操業番号	月 日	漁 場 位 置	延 縄		水 温 °C	投縄時間 揚縄時間
			鉢 数	餌 料		
No. I	1953年 3.15	5° 35'N 163° 2'E	330	各鉢につき No.1鈎 冷凍スルメイカ No.2~4鈎 冷凍サンマ No.5鈎 擬餌	28.6	3.35~7.55 12.30~22.30
No. II	3.16	5° 4'N 163° 11'E	350	冷凍サンマ	28.6	3.00~7.25 12.30~23.20
No. III	3.17	5° 0'N 163° 2'E	350	"	28.6	3.15~7.40 12.30~0.20
No. IV	3.19	4° 51'N 163° 1'E	350	"	28.4	3.35~7.40 12.30~0.20
No. V	3.20	4° 53'N 163° 1'E	320	最後の5鉢には擬餌、そ の他には冷凍サンマ	28.1	3.45~7.40 12.15~21.45
No. VI	3.21	4° 58'N 163° 0'E	350	"	28.4	3.45~7.25 11.55~22.45
No. VII	3.23	4° 39'N 163° 39'E	356	"	28.4	3.05~7.15 11.40~23.00
No. VIII	3.24	4° 39'N 162° 30'E	350	"	28.4	3.30~7.40 12.05~1.00
No. IX	3.25	4° 48'N 162° 30'E	335	"	28.4	3.30~7.50 12.05~22.50
No. X	3.26	4° 46'N 162° 30'E	310	"	28.3	3.14~7.00 11.45~20.45

メイカ或は冷凍サンマを餌料として用いた場合の釣獲効果と比較するため、No. I—IV操業においての釣獲結果を表示すると第2表の如くである。

この表を見ると擬餌による釣獲効果は他に比して著しく悪いものとなつてゐるが、これは必ずしも擬餌であるがためのみとは言えない、釣獲効果は餌の種類によることは勿論であるが、又その餌の取付けられた鈎の位置による影響も大きいことはよく知られていることであり、第2表を見ても擬餌を全然使用したかつた No. II—IV操業においても、No. 5 鈎による釣獲成績は他の位置の 鈎によるものよりも著しく低いものとなつてゐる。

今簡単のため釣獲されたものの魚種は問題とせず、その尾数についてのみ考えることとし、各鉢

第 2 表 No. I~IV 操業における

操 業 番 号		No. I							No. II					計
鈎 番 号		1	2	3	4	5	計		1	2	3	4	5	
餌 の 種 別		スルメイカ	サンマ	サンマ	サンマ	擬餌			サンマ	サンマ	サンマ	サンマ	サンマ	
漁獲物の種別及び尾数	キ ワ ダ	1	2	9	5	1	18		8	9	10	8	3	38
	メ バ チ	1	—	2	2	1	6		3	1	1	1	—	6
	ヒ ラ ガ シ ラ	—	2	1	1	1	5		1	6	3	2	1	13
	ク ロ カ ワ	2	1	4	2	—	9		7	1	5	5	5	23
	バシヨウカジキ	—	—	—	—	—	0		2	—	1	1	—	3
	サ メ	—	—	2	—	—	2		1	2	4	4	1	12
	カ ツ オ	—	1	1	—	—	2		1	1	2	2	—	6
	サ ワ ラ	—	—	—	—	—	0		—	1	—	1	—	2
	シ イ ラ	—	—	—	—	—	0		—	—	—	—	—	0
	カ マ ス	1	—	—	2	—	3		1	—	—	—	2	3
合 計		5	6	19	12	3	45		24	21	25	24	12	106

の No. n 鈎による釣獲尾数の和を C_n 、延縄全体での釣獲尾数を C とし、 $\lambda_n = C_n/C$ により表わされる λ_n を以て No. n 鈎による釣獲比とするならば、No. I ~ IV 操業においての λ_n は第 3 表に示される如くである。

第 3 表 1 鉢中においての鈎の位置による釣獲比の比較

操業番号	No. I		No. II		No. III		No. IV		No. II ~ IV 平均
鈎 番 号	C_n	λ_n	C_n	λ_n	C_n	λ_n	C_n	λ_n	λ_n
No. 1	5*	0.111	24	0.226	27	0.243	27	0.190	0.220
No. 2	6	0.133	21	0.198	22	0.198	36	0.253	0.219
No. 3	19	0.422	25	0.236	18	0.163	41	0.288	0.229
No. 4	12	0.267	24	0.226	27	0.243	17	0.120	0.196
No. 5	3**	0.067	12	0.113	17	0.153	21	0.148	0.138
C	45		106		111		142		

* 餌料……スルメイカ ** 餌料……擬餌

実験回数も極めて少く且つ漁具の状態、魚群の濃密など色々条件を異にしているため、決定的なことは勿論言い得ないが、大体において No. 5 鈎が最も成績が悪く No. 3 鈎が最も高い釣獲比を示している。

我々の擬餌はスルメイカに似せて作られたものであるから、その釣獲効果を冷凍スルメイカ餌料によるそれとを比較することを試み次の如く取扱つた。

本試験においてスルメイカを餌料として使つたのは No. 1 操業においてのみであり、それも No. 1 鈎に使われたものである。一方擬餌は同操業において No. 5 鈎に取付けられたものであり、互に鈎の位置を異にするため、第 3 表に表われたスルメイカ及び擬餌についての λ の値を直接比較することは当を得ない。よつて擬餌を No. 1 鈎に取付けた場合の相当釣獲比を求めるため、先づサンマのみを餌料として用いた No. II ~ IV 操業について No. 1 鈎と No. 5 鈎との釣獲比を比較し、その割合がスルメイカの場合にも適用し得るものとみなして擬餌を No. 1 鈎に取付けた場合の相当釣獲比を推算した。即ち

$$\lambda_{1s} = \text{サンマ餌料による No. 1 鈎の釣獲比}$$

$$\lambda_{5g} = \text{ノ 鈎} \quad \text{No. 5 鈎} \quad \text{ノ}$$

釣獲表

No. III						No. IV					
1	2	3	4	5	計	1	2	3	4	5	計
サンマ	サンマ	サンマ	サンマ	サンマ		サンマ	サンマ	サンマ	サンマ	サンマ	
11	12	9	16	5	53	20	28	28	10	14	100
—	1	1	—	—	2	1	—	—	—	1	2
1	2	2	4	2	11	1	2	4	2	1	10
6	2	1	2	3	14	2	2	5	—	—	9
3	—	—	1	2	6	—	2	—	1	—	3
4	2	2	2	4	14	—	—	1	1	2	4
—	2	2	1	—	5	1	—	2	1	—	4
2	—	1	1	—	4	1	1	1	1	—	4
—	1	—	—	1	2	1	1	—	—	—	2
—	—	—	—	—	0	—	—	—	1	3	4
27	22	18	27	17	111	27	36	41	17	21	142

λ_{5a} = 擬餌による No. 5 鈎の釣獲比

λ_{1a} = 擬餌による No. 1 鈎の相当釣獲比

とするならば、 λ_{1a} は次式により表わされるものとする。

$$\lambda_{1a} = \lambda_{5a} \frac{\lambda_{1s}}{\lambda_{5s}}$$

λ_{1s} 及び λ_{5s} としては第 3 表の λ_1 及び λ_5 の値を探ると、 λ_{1a} は

$$\lambda_{1a} = 0.067 \times \frac{0.220}{0.138} = 0.107$$

と求められる。

この λ_{1a} の値を No. I 操業においてスルメイカを No. 1 鈎に使用して得られた釣獲比 $\lambda_1 = 0.111$ と比較すると殆ど差異がない。即ちこの推論からすると、我々の餌は実際のスルメイカを餌料として用いた場合と殆ど同等の釣獲効果をもつものとなる。尤も擬餌及びスルメイカを用いた実験が何れも僅か 1 回しか行われていないので、以上の推論の結果を以て直ちに擬餌が生スルメイカと同等の餌料効果をもつものと連断することはできないが、擬餌の効果は決してさほど低いものでないものであろうことは推察し得るであろう。

5.2. 擬餌を延縄の最後の 5 鈎に用いた場合

擬餌を延縄の最後の 5 鈎に使用した No. V ~ X 操業における釣獲成績は第 4 表の如くである。

第 4 表 No. V ~ X 操業における釣獲表

操業番号	全 延 縄		擬餌使用区		サンマ使用区	
	鈎 数	釣獲尾数	鈎 数	釣獲尾数	鈎 数	釣獲尾数
No. V	320	142	5	4	315	138
No. VI	350	147	5	0	345	147
No. VII	356	150	5	3	351	147
No. VIII	350	183	5	0	345	183
No. IX	335	196	5	0	330	196
No. X	310	85	5	1	305	84
合 計	2,021	903	30	8	1,991	895
平均釣獲率*	0.447		0.267		0.449	

* 1 鈎についての釣獲率 $\eta = \frac{\text{釣獲尾数}}{\text{使用鈎数}}$

第 4 表においても擬餌による釣獲率はサンマ餌料によるそれに比して著しく低く、前者は後者の約 60 % となつている。No. I 操業においても擬餌による釣獲率はサンマ餌料によるものの 45 ~ 60 % となつている。(同一操業については上に定義した釣獲比 λ_n と釣獲率 η_n とは比例する) これらのことを考え併せると、一見擬餌の効果はサンマ餌料の効果の半分位のように考えられながら、No. I 操業における釣獲効果の比較については前記の如く各鈎における鈎の位置による影響が大ききいており、又この No. V ~ X 操業においては擬餌は常に最後の 5 鈎に使用されているため、全延縄中においてその鈎の位置による影響を看過することはできない。試みに No. V ~ X 操業について、最初の 5 鈎、最後の 5 鈎及びその中間部の 3 部にわけて、各部の平均釣獲率を求めて比較してみると第 5 表の如くなる。

第 5 表を見ると、同じくサンマを餌料として使用した場合にも、始めの 5 鈎の釣獲率は中間部のそれよりも甚だしく低く、擬餌を用いた終りの 5 鈎にくらべてもその釣獲率は約 50 % に過ぎないという結果になつている。このことから考えると、擬餌による釣獲率のサンマ餌料による釣獲率に対する比率の値は第 4 表に表われている数字から割出される 60 % よりは相当高いものと考えてよいであろう。但し試験回数が少く、且つ諸種の現場事情により制約されたため試験方法も適当であつたとはいわれないから、充分な推論をなし得ないのを遺憾とする。

第 5 表 延縄中における鉢の位置による釣獲率の比較

操業番号	始めの 5 鉢 (サンマ餌料)		中 間 部 (サンマ餌料)		終りの 5 鉢 (擬餌)	
	鉢 数	釣獲尾数	鉢 数	釣獲尾数	鉢 数	釣獲尾数
No. V	5	1	310	137	5	4
No. VI	5	1	340	146	5	0
No. VII	5	0	346	147	5	3
No. VIII	5	1	340	182	5	0
No. IX	5	0	325	196	5	0
No. X	5	1	300	83	5	1
合 計	30	4	1,961	891	30	8
平均釣獲率	0.133		0.454		0.267	

要 約

鮪延縄用としてラテックス・スポンジ製擬餌を試製し、これを南方鮪漁場においてサンマ及びスルメイカ餌料と混用し、1) 各鉢の No. 5 溝に擬餌を使用した場合、及び 2) 延縄(310~356 鉢使用)の最後の 5 鉢に餌擬を使用した場合の 2 つの場合について釣獲効果を比較試験した。試験回数が少いこと、並びに諸種の事情のため満足すべき適当な試験方法が採れなかつたこととため、充分なる結論を得るには至らないが、擬餌の釣獲効果は冷凍スルメイカ或は冷凍サンマを餌料とする場合の釣獲効果に比して必ずしも著しく劣るものではないと推察し得べき結果を得た。今後更に研究改良を加えるならば相当満足すべき効果を挙げ得べきことを確信するものである。

本試験の実施に協力を賜り実際の漁撈試験を担当して下さった相模丸の若生船長及び乗組員諸氏に深甚な謝意を表すると共に擬餌いかを製作提供された雪谷化学株式会社にも厚く謝意を表す次第である。なお本実験に当り指導を賜った高山漁具漁法部長並びに結果の整理取まとめに對し忠告を賜った栗田晋先生に御礼を申上げる。

Study on Bait for Tuna Long Line—I.

An Artificial Bait of Latex-Sponge Shaped like a Squid

Takeo KOYAMA

Synopsis

In tuna long line, like in any other type of fisheries, an efficient artificial bait has been sought for years to relieve cost and manpower needed for preservation, transportation, and storage of bait fish. With this view in mind a type of artificial bait shaped like a squid was prepared from Latex Sponge and coated with micaceous powder (Fig. 1).

A series of experiments were conducted to compare its efficiency with real bait fish in catching tuna by the *Sagami Maru* of the Kanagawa Prefectural Fisheries Experimental Station during her expedition to the Equatorial Region of the Western Pacific in March 1953. For the control saury pikes and squids in frozen form were used. Data and location in which the experiments were carried out are given along with relevant data in Table 1.

The artificial baits proved to have rather poor ability to attract fish to them. But it must be born in mind that, in our experiments, artificial baits were handicapped to the real fish baits as we were obliged to hook them in positions in the long line where their

functions were of little avail. Taking these conditions into consideration, some investigation was carried out to deduce probable effect of artificial baits if they were arranged in favourable positions in the long line, and we were confirmed that artificial baits could serve for the purpose if they were improved in their construction and properly arranged in the long line.

製革原料としてのサメ皮の諸性質について

高橋豊雄, 石野あや子, 田中武夫,
竹井誠, 横山和吉

目 次

第1章 緒 言	98	4—I 皮を水中にて加熱する際の収縮	103
第2章 サメ皮の組織	103	1. 皮を一定温度の水に浸漬した際の収縮	123
2—I コラーゲン繊維束の配列状態	103	2. 皮を一定温度の食塩水に浸漬した際の収縮	133
2—II 真皮層の組織	105	4—II サメ皮の熱収縮温度 (T_s)	133
1. メジロザメ皮の真皮層	106	1. 熱収縮温度の意義	133
2. アブラツノザメ皮の真皮層	106	2. 測定条件の吟味	134
3. ヨシキリザメ皮の真皮層	106	3. T_s に対する諸因子の影響	135
4. アオザメ皮の真皮層	106	A. 鮮度と T_s との関係	135
2—III エラスチン繊維の分布	107	B. 魚体重量と T_s との関係	137
1. アオザメ皮及びメジロザメ皮におけるエラスチン繊維の分布	108	C. 魚体部位と T_s との関係	137
2. ヨシキリザメ皮におけるエラスチン繊維の分布	108	D. 試料片の切りとり方と T_s との関係	138
3. アブラツノザメ皮におけるエラスチン繊維の分布	108	E. T_s に対する塩蔵及び石灰漬の影響	138
2—IV 鱗鱗の附着について	108	4. 種々のサメ皮の T_s	140
2—V 考 察	109	4—III 魚皮の熱収縮温度	140
第3章 サメ皮の化学的成分	110	1. 貯蔵性のある試料の作製	140
3—I サメ皮の水分について	110	A. アセトン脱水の T_s に対する影響	141
1. 種々の動物皮の水分含有量	110	B. アセトン脱水皮を貯蔵する際の T_s の変化	141
2. サメ皮の水分含有量	111	2. 種々の魚皮の T_s	142
A. 部位による水分含有量の差異	111	3. 魚類の生活環境 (及び性質) と魚皮の T_s との関係	142
B. サメの種類による水分含有量の差異	112	A. 棲息水温との関係	144
3. サメ皮の含有水分の状態	112	B. 魚型の大小との関係	144
A. -20°C にて凍結しない水	113	C. 魚類の活動性との関係	144
B. 圧搾した際に圧出の困難な水	113	4—IV 魚皮コラーゲンの熱収縮温度とアミノ酸組成との関係	145
C. 撒塩漬した際に脱水されがたい水	113	1. ハイトロオキシプロリン含有量と T_s との関係	145
4. サメ皮の圧出水分について	114	A. ハイドロオキシプロリンの定量法	145
A. サメ皮を圧搾する場合	115	B. 試料の調製	146
B. 布を圧搾する場合	115	C. 測定結果	146
C. 圧力と圧出水分量との関係式	115	2. 酸性アミノ酸含有量と T_s との関係	148
D. 皮が圧搾される際の皮の二, 三の性質の変化について	119	A. 酸性アミノ酸の定量法の吟味	148
3—II サメ皮の蛋白質について	121	B. 測定結果	149
1. サメ皮のグロブリン, アルブミン及びミューシン含有量	122	4—V 考 察	150
A. グロブリン, アルブミン	122	第5章 サメ皮の膨潤	153
B. ミューシン	123	5—I 膨潤度の測定法	153
2. サメ皮のエラスチン含有量	123	1. 方法の吟味	154
3. サメ皮のコラーゲン含有量	124	A. 浸漬後の水切り	154
4. サメ皮コラーゲンのアミノ酸組成	125	B. 試料片の厚さ	154
A. VAN SLYKE 法による分析	125	C. 浸漬時間	154
B. ペーパークロマトグラフィーによる分析	126	2. 著者等の測定方法	154
C. サメ皮コラーゲンの熱水易溶性部分と難溶性部分とのアミノ酸種類の比較	127	5—II 酸性溶液におけるサメ皮の膨潤	154
5. サメ皮に附着する鱗の割合	128	1. 酸膨潤があらわれ始める際の pH 値	155
3—III 考 察	129	2. 酸膨潤が急激に増大する際の pH 値	155
第4章 魚皮の耐熱性	130	3. 最大の酸膨潤をあらわす pH 値	157
		A. 塩酸, 硫酸及び磷酸による膨潤	157
		B. 醋酸による膨潤	158

4. 高濃度の塩酸溶液中におけるサメ皮の行動	159	による消化	182
5-Ⅲ 酸性溶液中における牛皮の膨潤	159	6-Ⅵ 考 察	182
1. pH 2~5 における膨潤	159	第7章 サメ皮の保蔵について	184
2. 高濃度塩酸液における牛皮の行動	160	7-Ⅰ サメ皮の鮮度判定	184
5-Ⅳ 種々の動物皮の酸膨潤の比較	160	1. 死後比較的短時間内にサメの組織に生じる多量の揮発性塩基窒素について	184
1. 牛, 兎, サメ, コイ及びフナ等の皮の酸膨潤	160	A. 揮発性塩基窒素測定法の吟味	184
2. 各種サメ皮の酸膨潤	161	B. 実 験Ⅰ	185
5-Ⅴ サメ皮の酸膨潤及び酸分解の阻止	162	C. 実 験Ⅱ	185
1. 酸性溶液に食塩を添加する効果	162	D. 実 験Ⅲ(水洗したサメ肉の腐敗)	186
A. 食塩を含有する pH 2 の塩酸溶液中におけるサメ皮の膨潤	163	2. サメ皮の鮮度判定の指標について	187
B. 食塩を含有する 9.5% 塩酸溶液中におけるサメ皮の行動	164	A. 実 験Ⅰ	187
2. サメ皮を予めフォルムアルデヒドにて処理する効果	165	B. 実 験Ⅱ	188
A. フォルムアルデヒド処理皮の酸分解	165	C. 実 験Ⅲ(水洗したサメ皮の腐敗)	188
B. フォルムアルデヒド処理皮の酸膨潤	166	3. 7-Ⅰについての考察	188
5-Ⅵ 予め石灰漬を行つたサメ皮の酸膨潤	166	7-Ⅱ サメ皮の保蔵法について	190
5-Ⅶ アルカリ性側におけるサメ皮の膨潤	167	1. サメ皮の保蔵性と含有水分との関係	190
1. 水酸化カルシュームによる膨潤	167	A. 圧搾脱水した皮の腐敗	191
2. 苛性ソーダによる膨潤	168	B. サメ皮の腐敗と含有水分量との関係	192
5-Ⅷ 考 察	168	2. 立塩漬処理したサメ皮の保蔵性	193
1. 皮の経歴と酸膨潤が始まる pH 値(及びその附近における膨潤度)との関係	168	A. 実 験Ⅰ	193
2. 酸及び塩基の種類と膨潤との関係について	169	B. 実 験Ⅱ	194
3. 動物皮の種類と酸膨潤との関係について	170	3. 7-Ⅱについての考察	194
4. 高濃度塩酸による皮質の溶解について	171	A. 保蔵性と水分量との関係について	194
5. 塩酸溶液中における皮の酸膨潤及び分解を阻止する食塩の作用機構について	172	B. 塩漬処理について	196
6. 酸膨潤に対するアルカリ処理の影響について	173	7-Ⅲ 考 察	196
7. 本実験結果に基づいて実用上考慮すべき諸点	173	第8章 塩酸によりサメ皮から植鱗が除去される機構について	198
第6章 魚皮コラーゲンに対するトリプシンの作用	174	8-Ⅰ サメ鱗の化学的組成	198
6-Ⅰ 魚皮コラーゲンを 20°C にてトリプシン消化した場合	174	1. 含窒素化合物について	199
6-Ⅱ 魚皮コラーゲンがトリプシンにて消化されたいというものの確認	176	2. 無機物について	199
1. 消化条件について	176	8-Ⅱ 塩酸による鱗からのカルシュームの抽出	199
2. 試料調製法について	176	1. ユメザメ鱗についての実験	200
3. 材料魚皮の鮮度について	177	2. アブラツノザメ皮についての実験	201
4. 消化系への防腐剤の添加について	178	8-Ⅲ 脱鱗の難易に対する塩酸濃度の影響	201
6-Ⅲ コラーゲンのトリプシン消化に対する温度の影響	178	1. アイザメ皮の酸脱鱗	201
6-Ⅳ 高温(コラーゲンの熱収縮温度以下)にて予備処理したコラーゲンの 20~25°C におけるトリプシン消化	179	2. アブラツノザメ皮の酸脱鱗	202
1. 牛皮コラーゲンについての実験	179	8-Ⅳ サメ鱗を酸処理する際の鱗の変形及び含窒素化合物の溶出	203
2. 金糸についての実験	180	1. サメ鱗の変形	204
3. ヨシキリザメ皮コラーゲンについての実験	180	2. 含窒素化合物の溶出	205
6-Ⅴ 変性した金糸に対するトリプシンの作用	181	3. サメ鱗の収縮	205
1. 金糸の変性	181	4. アイザメ生皮及び酸処理したアイザメ皮のおのおのから剥離した鱗の組織	206
2. 変性した金糸のトリプシンによる消化(20°C における)	181	8-Ⅴ サメ皮を酸処理する際の含窒素化合物の溶出	207
3. 熱収縮した皮コラーゲンのトリプシン	181	8-Ⅵ 考 察	207
		第9章 濃塩酸によるサメ植物タンニン鞣革の品質低下	209
		9-Ⅰ 試料について	209
		1. 試料の調整	209
		2. 鞣液濃度のサメ革結合タンニン量(及び T_s) に対する影響	209
		3. サメ革の結合タンニン量と T_s との関係	210
		9-Ⅱ 塩酸によるサメ革の品質低下に対する鞣製度の影響	210
		9-Ⅲ 植物タンニン剤の種類と塩酸による	

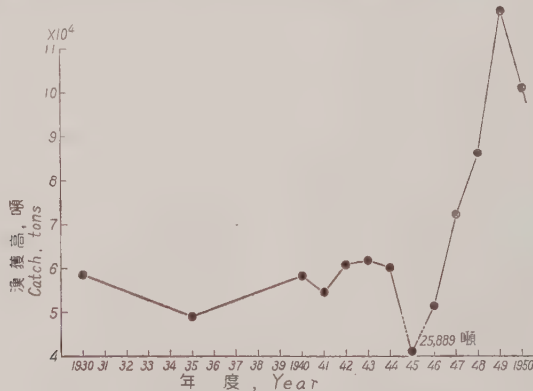
サメ革の品質低下との関係.....211	第10章 総 括.....216
9—Ⅳ 塩酸濃度の品質低下に対する影響.....212	10—Ⅰ 研究結果の総括.....216
9—Ⅴ 品質低下に対する食塩の阻止効果.....213	10—Ⅱ 総括的考察.....222
9—Ⅵ 酸処理したサメ革を再鞣製する ことによる熱収縮温度の回復.....214	文 献228
9—Ⅶ 考 察.....215	英文目次231
	英文摘要233

第 1 章 緒 言

皮革は原始時代より衣類等の日用品として用いられ、人類文化の向上と共に発達し、特に西欧諸国においては、自然科学の進展にともない、鞣製技術も向上し、また、その用途も増大し、今日においては、日常欠くことの出来ぬものである。而して、徳川末期までのわが国においては、仏教思想の影響から皮革に対する関心が阻止され、ほとんどこれらは利用されず、従つて、その技術も幼稚なものであった。然し、明治維新の後、西洋文明の流入とともに、旧來の考えが次第に消えて、革の需要も増大し、その技術の向上とともに製革業も発展し、今日においては、西欧諸国におけると同様に革は重要な日用品となり、また工業用品となつた。

革の原料は、主として牛皮であるが、わが国は、その地形上畜産資源が少く、これら牛皮は、ほとんど海外に依存し、年々多額の牛皮を輸入し、最近ではこの額が百億円にも達している。このように、多額の品物を輸入することによって、たとへ、それが必要なものであつても望ましいことではない。この牛皮の輸入を防ぐ手段としては、国内における畜産業の育成、強化ということも考えられるが、わが国にもともと豊富である水産皮が、牛皮の代りに利用することが有効適切な処置と考えられる。

サメ皮は、大正末期からすでに、革原料として登場し、支那事変以後、海外よりの畜産原皮の入手難及び急激な軍需品の増加のため僅かに国内畜産原皮では、その要求が満たされず、鯨皮、サメ皮等が革原料として広く用いられるようになった。サメ皮はわが国における主要漁獲物の一つであつて、第 1 図の如く、その漁獲物は毎年 6 万屯以上にも達し、特に太平洋戦争終了後は年毎に増加し、1949 年及び 50 年の加きに 10 万屯をこまればどうであつた。これらのサメの皮を完全に利用すれば、その数量は実に老大なものである（第 2 図 参照）。



第 1 図 わが国におけるサメ漁獲高

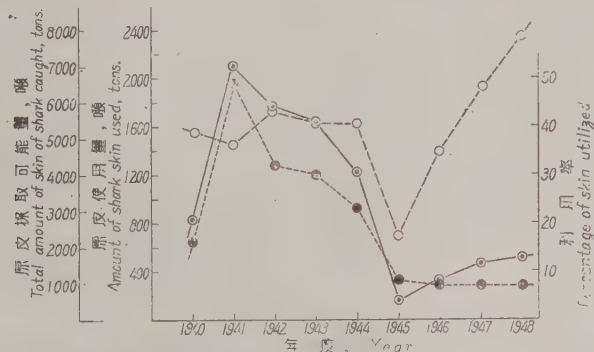
Fig. 1. Annual catch of shark in Japan, 1930-50.

しかし、残念なことには、サメ皮は、欠点ともいふべき種々特異な性質を有している。即ち、牛皮に比して、熱、薬品等に不安定であること、繊維組織が牛皮よりも単純であること、革にとつて都合の悪い楕鱗を有していること、脊鰭等があるため利用面積が少いこと、特殊な小皺のあること、サメの多くが遠洋にて漁獲されるために、鮮度の低下した原料皮が多いこと等、種々の欠点を有している。

このように、多くの欠点を有しているサメ皮が、前記のように、一応近代社会の企業面にまで登場したのは、軍需品の増大及び輸入の杜絶による革原料の不足という特殊な事情によるものである。

サメ皮が革として用いられた量は、第 2 図の実線 (A) にて示す如くで、1940 年 835 屯であつ

たものが、大太平洋戦争の始まつた 1941 年には 2350 吨に増加し、42, 43, 44 年と 1000 吨台を記録したが、終戦時の 45 年には 167 吨に激減し、その後徐々に増加した。しかし、1948 年 516 吨を峠として再び減少した。



第 2 図 わが国におけるサメ皮の使用量

●, 原皮使用量(A); ○, 原皮採取可能量(B); ●, 原皮利用率=A/B×100

Fig. 2. Amount of shark skin utilized in Japan, 1940-48.

●, amount of shark skins used (A); ○, total amount of skin of shark caught (B);

●, A/B×100

サメはその種類によつて、魚体重量に対する皮重量の割合が多少異つてはいるが、サメの魚種別漁獲高*を考慮して、全サメ類の皮重量の平均百分率を計算すると、大約 8.5% 程度である。この数値を用いて、漁獲されたすべてのサメから採取が可能である皮の一年ごとの量を計算すると、第 2 図の破線 (B) の如くなる。即ち、1941 年の最盛期には 49% に達し、42, 43, 44 年には 20~30% であつたものが、終戦後には 7~8% にすぎなくなつた。

いかに欠点ありとはいえ、かつては多量に利用されたこの豊富な資源が、僅かにその数% が用いられるのみであるのは、なんとしても残念なことである。このように用いられなくなつた原因は、種々あると考えられるが、次のようなことがその主な原因と思われる。即ち、サメ革が企業面に登場したのは、前記の如く、自然発生的というよりも、戦争という特殊事情によるものであり、一時に増加したサメ製革工場の多くは、サメ皮の欠点を十分に克服する時間の余裕もなく、その技術の未完成のまま、ある点は牛皮の技術を見習い、また、ある点は一応当面の要求を満たすという程度にて製革し、需要に応じていた憾があつた。このようにサメ革はその欠点の克服も不十分であり、また思わぬ手ぬかりもあつたため、特殊な優秀工場の製品以外は、不評判を受け、なお、終戦後は牛皮等の市場への出廻りの回復とともに、サメ皮の表面の小皺が日本人の嗜好にあわぬこと、及び鰭の傷あとに原因する利用面積の不経済ということ等にも原因して、一層その人氣が低下した。かくして、サメ製革業は、不況となり、サメ皮は、徒に廃棄されるようになった。

百億円に達する輸入牛皮に代つて、国産牛皮の不足を補うとともに、水産業振興の一方策として、たとえ欠点があるにせよ、豊富な水産資源であるこのサメ皮の活用にも万全の策を考えることが必要である。これについては、行政面及び企業面においても、種々の方策があることは考えられるが、技術面から考えるならば、優秀工場の技術の公開、交流による業界全般の技術の向上ということ等も必要と思われるが、われわれ国立水産研究所の研究者としては、サメ皮が製革原料として、どのような性質を有するかということを十分に調べ、更にはその性質の生ずる原因を知ることによつて、サメ皮に対し適切、有効な製革方法を得るべく努力することが必要と考えられる。

在来、水産皮革については、東京水産大学の深山教授、東京工業大学の清水博士、鹿児島大学の越智教授、西海区水産研究所の山田博士等が種々研究しているが、その公表された結果は、余り多くない。皮の性質に重要な関係があると考えられる成分については、山田氏がサメ皮のエラスチン、

* 小形ザメであるアブラツノザメの漁獲高は全サメ類の約半量で、大型ザメと小型ザメとでは、皮重量の割合がかなり異つてはいる。

アルブミン、グロブリン等について報告しているのみであり、また魚皮の熟、薬品に対する抵抗力が牛皮のそれに比して小であることは、製革業者の認めていることであるが、これについて特に研究したものは、僅かに越智²⁾のサケ皮についての結果があるのみである。サメ皮の製革上重要な課題である植鱗の除去方法には、多くの特許³⁾が公表されているが、これについての研究報告としては清水⁴⁾、深山⁵⁾、大城⁶⁾、管野⁷⁾等の発表があるのみである。サケ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾、ウツボ¹¹⁾のような小形魚の皮の鞣製方法については二、三研究が報告されているが、サメ皮については全くない。サメ皮の保蔵については山田¹⁾、西沢¹²⁾の二報告がある。

・外国においても、陸産獣皮については老たぬ研究が行われているが、魚皮についての研究はごく少く、タラ皮等の鞣製法についての特許¹³⁾及びスウェーデンの GUSTAVSON¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾による魚皮(主としてタラ皮)の性質に関する二、三の基礎的研究結果があるのみである。

研究対象となつた期間が短いこと、及び問題の特殊性のためか、研究者の数も少く、上記のように未だ研究の成果が少く、魚皮(特にサメ皮)製革法の改善のために当然行う必要があると考えられる研究課題が数多く残されている。

著者等は前記のような理由から、製革原料としての立場にたつて、サメ皮の諸性質及びその性質の生ずる根元を確かめ、サメ皮に対する独自の、適切な製革方法を確立する一助としたいと考え本研究を行つた。

製革作業及びこれらについての研究が主として牛皮を対象として行われている関係上、サメ皮の性質を調べる際には、牛皮の性質と対比しつつ行うことが必要である。

従来、牛皮に比較してサメ皮の劣ると考えられる点は、その組織が単純粗鬆なことであるといわれているが、このことは、主として簡単な検鏡結果によるもので、これについて深く調べ、組織の差異がどのように、どのような性質に影響を与えているかまでを明かにしたものはない。皮の成分等についても同様なことがいえる。

そこで、著者等はまず組織、成分を調べ、更に、物理化学的乃至コロイド化学的性質の代表的なものとして耐熱性と膨潤を調べた。耐熱性は、皮の最も本質的な性質に関係があり、皮革の品質を判定する一つの規準ともなるべきものであるので、特に耐熱性を種々の魚皮、獣皮についてしらべた。また、膨潤性は製革作業に密接な関係のあるものであるもので、これについてもかなり詳細に検討した。これらの重要な性質が皮の成分や組織といかなる関係にあるかについて二、三明かにした。

次に、耐熱性の低い皮がトリブシンにて消化されやすいとのことであるので、製革の「戻し」作業に関連して耐熱性の種々異なる皮についてトリブシン消化を調べた。更に、サメ皮及びサメ漁業の本質に原因して、サメ皮の利用に際し重要な問題となるサメ皮の保蔵について調べた。最後にサメ皮の製革作業における特殊操作である脱鱗作業の改善の基礎試験として、その脱鱗機構を検討し、なお、植物タンニン鞣したサメ革から脱鱗する際の塩酸による品質低下についても調べた。

これらの結果のごく大要は次の如くである。

1. サメ皮と牛皮との諸性質の差異

組織：サメ皮の組織は、概して牛皮のそれに比して単純(または粗鬆)であり、サメ皮同士の間にも、その組織は、魚種によつて異なる。このように組織が種々異なることは、サメ皮の物理的性質に差異を生じるようである。なお、エラスチン繊維の分布は、牛皮と異り真皮の上層(銀面層以外)のみに分布する。

成分：サメ皮の水分含有量は、魚種によつて差異があるが、すべて牛皮等哺乳動物皮よりも多く、また夾雑蛋白質含有量は、概して牛皮よりも多いが、コラーゲン含有量は、著しく少い。皮コラーゲンを作っているアミノ酸の組成は、牛皮及びサメ皮にて大差がないが、たゞハイドロオキシプロリン含有量に著しい差があり、魚皮コラーゲンには牛皮コラーゲンにおけるより明かに少量のみしか存在しないことを発見した。

耐熱性：魚皮の耐熱性は、魚種により種々様々であるが、すべて温血動物皮よりも低い。魚皮の中でも低温に棲息する魚の皮ほど耐熱性が低い。皮コラーゲンのハイドロオキシプロリン含有量

は、それらコラーゲンの耐熱性ととの間に正の相関関係を有している。このことは、ハイドロオキシプロリンが魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの分子内構造及び両者の性質（熱、酵素、鞣剤等に対する）の差異に重要な役割を有していることを示唆するものと思われる。

膨潤度：サメ皮は牛皮に比して遙かに大なる酸膨潤をあらわし、pH 2.5 前後において皮質は分解溶解する。このようにサメ皮が酸膨潤しやすいのは、その繊維組織が単純、あるいは粗鬆なことに原因するようである。なお、サメ製革上重要な作業である酸脱鱗の基礎試験として高濃度塩酸におけるサメ皮の行動と、酸膨潤及び酸分解の防止方法について二、三の知見を得た。

トリプシン消化：原料皮の如何にかかわらず、コラーゲンは、すべて 20°C 前後にてはトリプシンにて比較的消化されがたいが、温度が高くなると消化されるようになり、耐熱性の低いコラーゲンほど低い温度にて消化される。また予め熱処理（熱収縮の生じない程度の温度における）すると、20°C にも消化されるようになり、このような性質は、魚皮コラーゲンにて著しいようである。

2. サメ皮の保蔵について

先ず、サメ皮の鮮度判定の指標について種々検討したが、夾雑する尿素のため、適当なものが見いだせなかつた。そこで、保蔵の基礎試験として、水洗したサメ皮について水分と保蔵性との関係及び立塩漬による保蔵について調べた。

水分が 45 % 以下になると、サメ皮は著しく腐敗しがたいことが認められ、サメ皮の腐敗と皮の組織中の水分の分布状態との間には関係がありそうである。食塩水中にては大約 5 % 前後まで濃度の増加と共に腐敗しがたくなるが、これ以上濃度が増加しても余り保蔵効果は増加しない。

3. 酸脱鱗について

生皮を塩酸にて処理して脱鱗する際の塩酸の作用機構を調べ、「塩酸により鱗が収縮をとまなう脆弱化を生じ、鱗と真皮との接合部が弱まること」が、その主要な機構であると推察した。

植物タンニン鞣革の塩酸による品質低下が鞣製度、鞣剤の種類及び酸処理条件に関係することを知り、なお、品質低下を阻止するための方法についても知見を得た。

4. サメ皮製革上考慮すべき点

耐熱性について：前記のようにサメ皮の諸性質から実用上考慮すべき点が種々あるが、魚皮が牛皮よりも耐熱性が低く、魚皮の中にも耐熱性が種々様々であるということは、特に注目すべきことと思われる。即ち、耐熱性の異なるものは、酵素に対する性質、鞣剤に対する性質等も異るといわれ、また耐熱性の高いコラーゲンほど品質のよいゼラチンが得られるように思われる。従つて魚皮の製革及び製膠は、その耐熱性を考慮して処理することが必要である。

石灰処理について：皮に夾雑蛋白質が多いと、石灰漬を充分にする必要がある。サメ皮はこれらを比較的多く含有するが、一方石灰漬中に皮質の品質低下が大であるから、この点を併せ考えてサメ皮は石灰漬することが必要である。

酸処理について：製革に際して、しばしば酸性溶液に皮が浸漬されることがあるので、サメ皮が著しく酸膨潤しやすいということは、充分考慮する必要がある。

保蔵について：サメ皮に水分の多いということは、この皮の保蔵を困難にするもので、従つて、適当な水切方法を塩蔵、日乾等に併用することが必要で、それには、著者等が本研究にて行つた圧搾による水分の除去が有効と思われる。

脱鱗について：植物タンニン鞣革を塩酸脱鱗する際には、その耐熱性の変化によつて品質の低下の程度を推察しながら処理を行い、この際の革は、充分に鞣製する必要がある、鞣剤としては wattle がよく、cutch は不可で、塩酸処理後は再鞣製することが望ましい。在来、革の品質低下を阻止する目的で、塩酸に食塩を添加しているが、その効果は疑わしい。

なお、サメ革は、その組織が牛革等に比し粗鬆であり、また、その繊維束も細いものであつて、抗張力等、丈夫さという点で牛革に劣っている。従つて、サメ等は、細工物、工芸品等としての用途を開くべきであらう。革にも、在来日本人に好まれないといわれた表面の小皺も、外人の趣味に

合うようであつて、サメの種類を選び、より一層嗜好にあう革を作れば、輸出向の珍重な工芸品となることが出来ると考えられる。

本文に入るに先立ち、本研究に対し、終始懇篤なる御教示ならびに御激励を賜つた東京大学教授森高次郎博士、同じく佐々木林治郎博士、京都大学教授木俣正夫博士、東海区水産研究所源生一太郎所長、同所右田正男博士、組織の研究において種々御指導を賜つた東京大学助教授日比谷京氏の諸先生に謹んで感謝の意を捧げる。なお、研究試料の入手に対し、御援助を賜つた日本冷蔵株式会社中井昌氏、元東北海区水産研究所技官粟田達雄氏、同じく石橋正氏、南海区水産研究所技官古藤力氏に深謝の意を呈す。

第 2 章 サメ皮の組織

サメ皮の組織については、生物学の著書に二、三見受けられるが、革原料としての立場からサメ皮の組織を調べたことは今迄にないようである。皮の組織は、その皮から作られる革の重要な性質である抗張力、弾性等に関係するとともに、その皮の酸性溶液中における所謂酸性膨潤に影響するものようである。魚革は牛革に比して抗張力が劣るといわれ、また、魚皮は獣皮に比して酸膨潤しやすく、これはサメ皮の製革作業上考慮すべき点である。なお、サメ皮には特殊な鱗（楯鱗）があり、この鱗は革に残存すると都合の悪いもので、皮あるいは革を濃塩酸にて処理して脱鱗している。この操作は少々困難なもので、この方法を改善することは望ましいことである。このためには、塩酸による脱鱗機構を知ることが先ず必要と思われるが、現在なおこの点不明である。而して楯鱗の皮に附着する状態を調べることが、脱鱗機構を知るための基本と考えられる。従つて、サメ皮の組織を調べることは、サメ皮の製革作業についての基礎研究として是非必要なことである。

著者等は上記のような考えに従つて、次のような研究を行つた。即ち先ず、サメ革の主要原料である ヨシキリザメ *Glyphis glaucus*, アオザメ *Isurus glaucus*, メジロザメ *Carcharinus gangeticus* 及びアブラツノザメ *Squalus acanthias* の 4 種の皮のコラーゲン繊維の組織を鏡鏡し、これらの組織がそれらの皮（あるいは革）の物理的性質（抗張力及び弾性）とどのように関連するかを調べ、次に皮革の強さに役立つともいわれ、また化学分析の結果によると獣皮に比して魚皮に多く存在している* エラスチン繊維の分布状態を上記 4 種のサメ皮について鏡鏡し、最後に塩酸の脱鱗機構に関する手掛りを得たいと考えて、楯鱗の附着状態を調べた。

2—I コラーゲン繊維束の配列状態

一般に魚皮のコラーゲン繊維束の組織は単純で、牛皮のように繊維束が複雑に交錯して織りなされているというようなことはない。魚皮にては繊維束が一方に規則正しく並列して一つの膜を作り、これと同様の膜が大約その繊維方向を直角に交錯して、次々に重なつて皮を作つているといわれている。

著者等がメジロザメ植物タンニン鞣革及びアオザメ皮について鏡鏡したところによると**、これらの真皮層は、繊維束の並列した膜が重なつて出来ているということは定説の如くであるが、これら繊維束は同じ角度ですべての場合に交錯するというものではなく、肉面に近い層と表皮に近い層とではやゝ異り、前者においては体軸方向に約 120° に開いているが、後者にては大約直角である。なお、繊維束はその交錯角が体軸方向によつて、等分されるように交錯している。然し一方、ヨシキリザメ皮の繊維束は、他のサメ皮とかなり様子が異つている。即ち、その繊維束は複雑に入り乱れて織りなされている。たゞし、肉面に近いところにはアオザメ皮等と同様に繊維束が規則正しく配列する層が多少見られる。

上記 3 種の繊維束の配列状態をしめたものが写真 A（第 A—1~8 図）である。

アブラツノザメ皮については、上記 3 者のような調べ方はしなかつたが、第 II 節の写真 B の第 B 6 及び 7 図から考えると、アオザメ皮及びメジロサメ皮に類似するようである。

サメ皮革の破断張力及び「のび」の方向性

前記のようにアオザメ皮及びメジロザメ皮にては、繊維束の織り方に方向性があるから、これらの皮革の破断張力や「のび」には方向性があり、ヨシキリザメ皮にてはその大部分の繊維束が複雑に交錯して織りなされているから、その皮革の破断張力、「のび」に方向性がなさそうに思われる。破断張力についてこの点を先ず調べた。その結果は第 1 表の如くである。

* 3—II, 参照

** メジロザメ革はそのまゝを、アオザメ皮はアルコール脱水した後、ライトグリーンにて染色したものを安全剃刀の刃にて表面に平行に薄く切りとり、これについて鏡鏡した。

第 1 表 サメ皮革の破断張力と測定方向との関係

Table 1. Relation between breaking strength and direction of stretching in shark skin and leather.

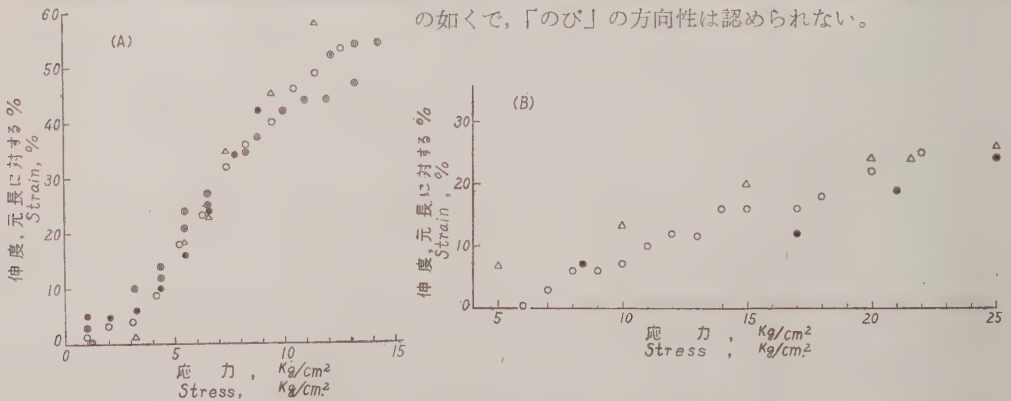
試料の種類 Kinds of samples	測 定 方 向 Direction of stretching	破 断 張 力 Breaking strength, kg./cm ² .
アオザメ皮* Blue shark skin	体 軸 方 向 Along major axis	110, 135, 150, 155, 165
	体軸に 45° 傾斜した方向 (繊維方向) Along the angles of 45° on major axis	220, 250, 360, 380
ヨシキリザメ皮* Great blue shark skin	体 軸 方 向 Along major axis	50, 60, 70, 80, 85
	体軸に 45° 傾斜した方向 Along the angles of 45° on major axis	70, 70, 70, 75
メジロザメ植物 タンニン鞣革 Vegetable tanned ground shark leather	体 軸 方 向 Along major axis	215, 245
	体軸に 直角方向 Along minor axis	210, 255
	体軸に 45° 傾斜した方向 Along the angles of 45° on major axis	270, 280

* メチルアルコールにて脱水したもの
Dried by methyl alcohol.

第 1 表上 2 段は、水洗した アオザメ背皮 及び ヨシキリザメ 背皮をおのおのメチルアルコールにて脱水し、エーテルにて処理後風乾したものであり、この結果である。表記のように、アオザメ皮にては明らかに方向性が認められ、ヨシキリザメ皮にては方向性が認められなかつた。同表下段はメジロザメ植物タンニン鞣革についての結果で、この場合には体軸に 45° 傾斜した方向が他のものより破断張力が大きいようであるが、アオザメ皮の場合ほどには明らかな 方向性は認められなかつた。

次に上記三者（脱水したアオザメ皮、ヨシキリザメ皮及びメジロザメ植物タンニン鞣革）について「のび」の方向性を調べた。

アオザメ皮についての結果は第 3 図の A, B の如くで、A, B 両図の応力—伸度曲線の傾斜を比較することによつて解るようにアオザメ皮の「のび」には方向性が認められ、即ち、体軸方向は、体軸に対するなめ方向よりも遙かにのびやすい。メジロザメ植物タンニン鞣革についての結果は第 4 図にある。この場合にも方向性が認められる。ヨシキリザメ皮についての結果は第 5 図の A, B の如くで、「のび」の方向性は認められない。

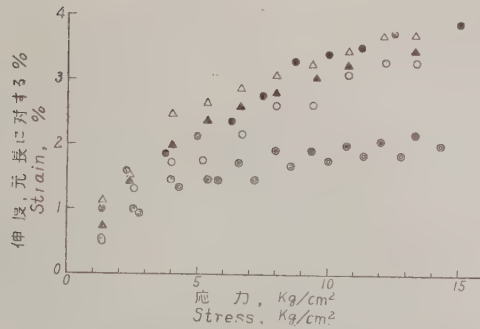


第 3 図 アオザメ乾皮における応力と伸度との関係

A 図, 体軸方向 ○, 試料 1; ●, 試料 2; ●, 試料 3; ◎, 試料 4; △, 試料 5
B 図, 体軸に対し 45° 傾いた方向 ○, 試料 1; ●, 試料 2; △, 試料 3

Fig. 3. Relation between stress and strain in dried skin of blue shark.

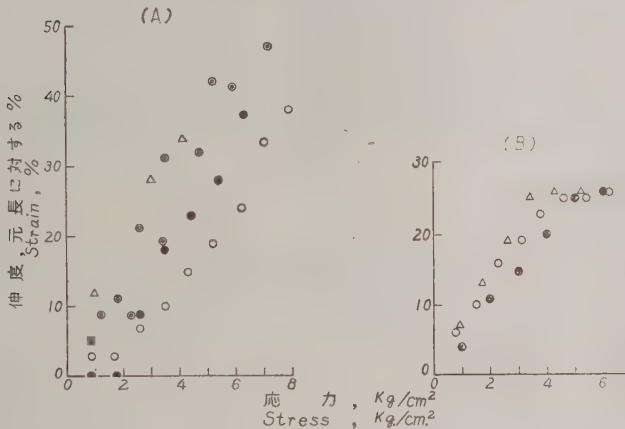
A. Along major axis. ○, sample No. 1; ●, No. 2; ●, No. 3; ◎, No. 4; △, No. 5.
B. Along the angles of 45° on the major axis. ○, sample No. 1; ●, No. 2; △, No. 3.



第4図 メジロザメ植物タンニン鞣革における応力と伸度との関係

○, ●, 体軸方向 ; △, ▲, 体軸に直角方向 ; ◎, ⊙, 体軸に対し 45° 傾いた方向
Fig. 4. Relation between stress and strain in vegetable tanned leather of ground shark.

○ and ●, along major axis ; △ and ▲, along minor axis ;
◎ and ⊙, along the angles of 45° on major axis.



第5図 ヨシキリザメ乾皮における応力と伸度との関係

A図, 体軸方向 ○, 試料1 ; ●, 試料2 ; ◎, 試料3 ; □, 試料4 ; △, 試料5

B図, 体軸に対し 45° 傾いた方向 ○, 試料1 ; ●, 試料2 ; △, 試料3

Fig. 5. Relation between stress and strain in dried skin of great blue shark.

A. Along major axis. ○, sample No. 1 ; ●, No. 2 ; ◎, No. 3 ; □, No. 4 ; △, No. 5.

B. Along the angles of 45° on major axis. ○, sample No. 1 ; ●, No. 2 ; △, No. 3.

本実験の結果から考えると、アオザメ皮及びメジロザメ皮にて、のびの少ない革（たとえばバンドのようなもの）を望む場合には、体軸方向に約 45° 傾斜した方向（繊維方向）に切り取って用いるのがよい。

2-Ⅱ 真皮層の組織

サメ皮におけるコラーゲン繊維束の太さ、粗密、配列等について知りたいと考え、第Ⅰ節に用いた3種のサメ皮及びアブラツノザメ皮の真皮層を観察した。

サメ皮の小片を ZENKER（あるいは ZENKER-formol）液にて固定し、これを 10% 蟻酸及びカチオンイオン交換樹脂（Amberlite 1R-120）を併用する方法にて鱗を脱灰し、常法により脱水、蠟に包埋した。これを 7~10 μ の薄片（表皮に対し直角方向）とし、MALLORY*あるいは MASSON

* 主な染色処理は次の如くである。酸性フクシン液→燐モリブデン酸液→MALLORY 液（水溶性アニリンブルー+オレンヂG+蟻酸）

の trichrome stain 法* にて染色, 検鏡した。これらの写真が B, C 及び D である。

1. メジロザメ皮の真皮層

メジロザメ真皮には, 繊維束の太さをやゝ異にする上, 下2層が認められる。即ち, 太い繊維束 (25~55 μ 前後**) が緻密に織りなされた下層と, やゝ細い繊維束 (15~20 μ) が緻密に織りなされた上層とから主として出来ている。これらの繊維束は, 上下層ともに一般魚皮についていわれているような方法 (繊維束が一定方向に並列して膜を作り, この膜が次々に重なつて真皮を作る) にて真皮を形作っている。なお, これら2層の間には細い繊維束 (2~5 μ 程度) のみの中間層 (全層の 5~10%) が認められる。最上層には全層の 10~20 % を占める銀面層があり, この層の繊維束は, 太さが 5~20 μ でごく緻密に織りなされている。

腹部と背部とにて繊維組織にほとんど差異は認められない (写真 B, 第 B-1~5 図参照)。

2. アブラツノザメ皮の真皮層

小型ザメであるアブラツノザメの皮の厚さは, 大型ザメ (ヨシキリザメ, メジロザメ, アオザメ等のような) の皮の数倍より (大約 0.5~0.8 mm) であるが, 真皮層の繊維束の太さ及びその織りなされ方等は, 大型ザメであるメジロザメ皮とよく似ている。

第 B-6 図は, その腹部であるが, 繊維束の太さを異にする上 (10~20 μ 前後), 下 (20~45 μ 前後) 2層よりなり, これら繊維束は一定方向に規則正しく並列して膜を作り, この膜が次々に重なつて皮を形作っている。繊維束が並列した膜の重なる数は, 大型ザメより少い (下層にて 4~6 段)。なお, 下層の厚さは, 全層の 45 % 程度で, 銀面層は, 大約 15 % である。

第 B-7 図は, 背皮であるが, これは, 他のサメ皮とやゝ異つていて, 繊維束の細い上層は巾狭く, 全層に対し 15 % 程度である。なお, 銀面層は 15 %, 下層は 70 % である。

3. ヨシキリザメ皮の真皮層

ヨシキリザメ皮の真皮層の組織は, 一般に魚皮についていわれているものとかなり異つていて。即ち, その大部分は細い繊維束 (2~5 μ) が複雑に交錯して出来ている。この細い繊維束の織りなされ方は粗鬆で, これらの間にやゝ太い繊維束 (10~20 μ 程度) が多少混在している。この真皮層の最上層には繊維束がごく緻密に交錯した銀面層がある。この層の繊維束の太さは 10 μ 前後である。なお, 内面に近いところには, メジロザメ皮と同様な太い繊維束が並列して重なつた層が見られる。この層は繊維束の並列した膜が 5~6 段から出来ている。このような繊維束は, 胴部には緻密に分布するが, 背部には粗鬆で, また腹部には認められなかつた。ヨシキリザメ背皮は腹皮, 胴皮等の数倍の厚さで 1 cm 以上もあるが, その大部分がごく細い (約 5 μ) 繊維束が粗鬆に織りなされている (写真 C, 第 C-1, 2, 3 及び 7 図参照)。

4. アオザメ皮の真皮層

アオザメの背皮は, 繊維束の太さ及び配列状態等の異つた2層から主として出来ている。即ち細い繊維束 (約 5 μ) が複雑に交錯し, その間に 15~20 μ 前後のやゝ太い繊維束が混在する上層と, 大部分が 40~70 μ 前後の太い繊維束からなる下層とから出来ている。即ち, 上層部はヨシキリザメ皮とメジロザメ皮との中間のような様子をなし, 下層部はメジロザメ皮に似ている。下層の繊維束は, 緻密に配列しているが, なお, 多少の間隙があり, この間隙には細い繊維束 (約 5 μ) が存在して太い繊維束を結束しているようである。下層には繊維束が並列して形作つた膜が 11~14 段重なっている。

腹皮も大約背皮と同様であるが, 上層において細い繊維束に混在する太い繊維束が背皮より少いようで, 時には上層の中央部 (上層の 1/2 程度) のみに存在するものもある。

アオザメ皮において太い繊維束から出来ている下層は, 全層の大約 60~70 % で, 銀面層は, 全層の約 3~4 % である (写真 C, 第 C-4~6 図 及び写真 D, 参照)。

* 主な染色方法は次の如くである。HANSEN の鉄-trioxhyhaematin 液→xylylene ponceau (s.s) 液→磷モリブデン酸液→ライトグリーン液

** ある試料にてはより太い (50~150 μ 前後) 繊維束が認められた。

各種サメ皮の真皮層の組織についての比較

前記4種のサメ皮の真皮層の組織を要約して比較すると、第2表の如くなる。なお、参考迄に牛皮のそれについても併記した。

第2表 サメ真皮層の組織

Table 2. Histological structure of the corium of shark.

皮の種類 Kinds of skins	コラーゲン繊維束の排列状態 Arrangement of collagen fibre bundles	コラーゲン繊維束の太さ Size of collagen fibre bundles
メジロザメ皮 Ground shark skin	並列した繊維束からなる膜が次々に重なっている。やゝ緻密 Membranes, in which fibre bundles are compactly arranged in parallel, are piled up.	上層部 15~20 μ Upper layer 下層部 25~55 μ Lower layer
アブラツノザメ皮 Dog shark skin	メジロザメ皮によく似ている。皮は薄い Structure is like that of ground shark skin. Skin is thinner than the other species tested.	上層部 10~20 μ Upper layer 下層部 20~45 μ Lower layer
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	複雑に交錯しているが、粗雑 Bundles are loosely interwoven in all direction.	2~5 μ (10~20 μ のものが所々に混在) 2~5 μ (Intermingled with fibre 10~20 μ)
アオザメ皮 Blue shark skin	上層部はヨシキリザメ皮とメジロザメ皮との中間のような状態、下層部はメジロザメと同様 Upper layer has structure that falls between those of great blue shark and ground shark. Lower layer is constructed like that of ground shark.	上層部 5 μ 前後(20 μ 前後のものが混在) Upper layer ca. 5 μ (Intermingled with 20 μ or so) 下層部 40~70 μ Lower layer
牛 皮 Cattle hide	複雑に交錯し、緻密 Bundles are compactly interwoven in all direction.	80~100 μ

表記の如く、メジロザメ皮とヨシキリザメ皮とにては、繊維束の織りなされ方、繊維束の太さ等が著しく異り、アオザメ皮の下層部は、メジロザメ皮と類似するが、上層部は上記二者の中間的なものといえるようである。アブラツノザメ皮は、メジロザメ皮に似ている。牛皮に比較してヨシキリザメ皮は、繊維束の織りなされ方がかなりよく似ているが、粗鬆であり、また、繊維束の太さは遙に細い。メジロザメ皮は、牛皮に比較して、その繊維束の太さがかなり似ているが、繊維束の織りなされ方は全く異なる。

一般に、ヨシキリザメ皮は、アオザメ皮及びメジロザメ皮よりも人々に愛好されず、その強さは第1表に明らかなように、後二者の破断張力に比し、ヨシキリザメのそれは遙に小である。このように破断張力の小さいということもヨシキリザメ皮が人々に愛好されない一つの理由ではなからうか。この破断張力の小さい一半の原因は、上記の如く、ヨシキリザメ皮の繊維組織がアオザメ皮、メジロザメ皮等のそれよりも粗鬆であり、また、その繊維束が遙に細いことに原因するように思われる。

牛皮の繊維束の太さは、大約 80~100 μ ¹⁷⁾であり、アオザメ皮、メジロザメ皮のそれらは、上層にて大約 15~20 μ 、下層にて大約 30~70 μ であるが、ヨシキリザメ皮の大部分をしめる繊維束はこれらに比して遙に細く、大約 5 μ である。

上記のサメ皮の組織とこれらの酸膨潤性ととの関係については、第5章(膨潤性について)に記載するが、概して、繊維束の織りなされ方の単純なもの(アオザメ皮、メジロザメ皮等)及び粗鬆なもの(ヨシキリザメ皮)は、酸膨潤しやすいようである。

2-III エラスチン繊維の分布

皮に存在するエラスチン繊維は、革に強さを与えるものであると考えられていて、牛皮においては銀面層の上層(乳頭層)及び最下層に分布している¹⁷⁾。

著者等は前節(Ⅱ)と同様な4種のサメ皮の背及び腹の部分についてエラスチン繊維の分布状態を検鏡し、その結果からサメ革におけるエラスチン繊維の有用性について一応考えてみた。

サメ皮の小片を前節におけると同様に鱗に埋没した後薄片(表皮に対し直角方向)となし、これを orcein 等にて染色し*エラスチン繊維の分布を調べた。これらの写真は D 及び F である。

1. アオザメ及びメジロザメ皮におけるエラスチン繊維の分布

前節に記載したように、サメ皮はコラーゲン繊維束の太さを異にする上、下2層から主として出来ているが、サメ皮におけるエラスチン繊維は、大部分が上層に分布している。然し、このようにエラスチン繊維が上層に分布するといつても、牛皮と異つて、サメ皮にては銀面層には殆んど認められることは出来ない。

写真 E の第 E-1~4 図に見る如く、アオザメ皮にては、銀面層以外の上層全体にエラスチン繊維が分布し、これらは、皮の表皮に対し平行している。下層の上部にも僅かなエラスチン繊維が認められ、これらは、表皮に対し大略垂直方向に走っている。エラスチン繊維は、コラーゲン繊維束に比して遙に細く(上層にて $3\sim 5\mu$ 以下)、下層に分布するものは特に細い。このようなエラスチン繊維の分布状態は、背皮及び腹皮にて同様である。

メジロザメ皮のエラスチン繊維の分布及び太さ等は、アオザメ皮のそれに類似している(写真 E, 第 E-5 及び 6 図参照)。

2. ヨシキリザメ皮におけるエラスチン繊維の分布

ヨシキリザメの腹皮及び胴皮においては、エラスチン繊維は、皮の上部約 $1/2$ に分布し、特に上方 $1/3$ に緻密に分布している。このようにヨシキリザメの腹皮及び胴皮におけるエラスチン繊維の分布状態は、アオザメ皮等におけるそれとかなりよく似ている(写真 F, 第 F-1~3 図参照)。

一方ヨシキリザメの背皮は、それ自身の腹皮、胴皮及び同型の他種のサメ皮に比して遙かに厚いものがあるが、そのエラスチン繊維は皮の上部に腹皮等と同程度の巾に存在し、従つて皮全体から見ると上部に偏在しているように見える(写真 F, 第 F-4 及び 5 図参照)。

3. アブラツノザメ皮におけるエラスチン繊維の分布

アブラツノザメの腹皮には、アオザメ皮等と同様の分布状態をしめすエラスチン繊維(太さ 2μ 以下)を認めることが出来るが(写真 F, 第 F-6 図参照)、背皮にはエラスチン繊維を認めることが出来ない(写真 F, 第 F-7 図参照)。

上記のように、サメ皮のエラスチン繊維の分布状態は、牛皮のそれと異り、また、サメ皮の間でもその種類によつて差があり、なお、同一種類のサメ皮にてもその部位によつて異なるものもあるが、概して、サメ皮にては銀面層の下真皮層の上層部に分布している。従つて、牛皮のように真皮の最上層(銀面層)に存在しないから、皮の表面の層(革にとつて重要なもの)の補強にサメ皮のエラスチン繊維は役に立たない。

2-Ⅳ 楯鱗の附着について

塩酸脱鱗法の改善に関する基礎知識をうる目的で、サメ皮の楯鱗の附着状態を調べた。試料としては前同様の4種のサメ皮を用い、染色はすべて MASSON の trichrome stain 法によつた。これらの顕微鏡写真は写真 G の第 G-1~7 図の如くである。

これらの写真に見られるように、楯鱗は真皮層に埋没するというほどには真皮層にはいつていない。むしろ、真皮層の表面に貼りついているというように思われる程度のものが多い。元来、楯鱗は真皮層が突起した乳頭層が骨質化したものとのことであるが、第 G-5~7 図は、このことを裏書するように、真皮から繊維が楯鱗にはいりこむが見られる。

これらの附着状態から考えると、サメ皮から楯鱗をのぞくには、その基底板を真皮層から掘り出すということによつて行うべきではなく、基底板を真皮層から剝し取るということによつて行うべきである。即ち、脱鱗処理の必要条件の主なもの、基底板を皮の表面に接着される力をなくすこ

* 主な染色処理は次の如くである。リチュームカーミン液→orcein 液→塩酸アルコール

とであると思われる。

2—V 考 察

本実験の諸結果から次のようなことが実用上考えられる。

メジロザメ革及びアオザメ革（多分、アブラザメ革も）は、その使用目的により「のび」を必要とする場合には、体軸（あるいは体軸に直角）方向に力が加わるように用いるのがよく、また「のび」は必要でなく、主として抗張力を必要とする場合には、体軸方向に約 45° 傾斜した方向に力が加わるように用いるのがよいと思われる。

コラーゲン繊維束が細く、また、その織りなされ方が粗鬆であるということに多分原因して、ヨシキリザメ皮は、その破断張力がメジロザメ皮及びアオザメ皮に劣るが、日本近海における大型ザメの主要資源* がヨシキリザメであることを考えると残念なことである。

楯鱗が真皮に附着しているのは、基底板が真皮に埋没することによるというよりも、真皮の表面に貼りついているということによるものと思われる。従つて脱鱗方法の改善を行う際には、この接着する力をのぞくということを考えて行うべきであろう。

* 昭和 28 年度 サメ漁獲高（農林統計）

ヨシキリザメ	4797 千貫
ネヅミザメ※	1705
アブラツノザメ	9528
その他のサメ類	5104

※ 皮の組織が非常に粗鬆で、製革原料としては用いられない。

第 3 章 サメ皮の化学的成分

皮の主成分は、他の動物組織と同様に蛋白質と水とであつて、この蛋白質の主要成分であるコラーゲンが水解されて革となるのであり、水は皮の保蔵と深い関係を有し、また製革過程において、重要な役割をなすものと考えられる。

3-1 サメ皮の水分について

生体組織の水含有量は、その組織の種類によつて異なり、また同一組織にても生物の種類、老若、部位等によつて差異を生じる。而して、これら水分は組織の中において一様な状態で存在するものではなく、種々異つた状態にて存在している。通常自由水と結合水とに大別される。

皮においても、前記の如く、水分は皮蛋白質であるコラーゲンとともにその主要成分をなし、陸産動物皮にては 60~70 % の水分が含有されている。皮の水分について、特にこれを研究したものは、著者等の寡聞のためか、ないようである。実験結果の一資料として文献中に記載されたものを摘出して見ると次のようである。

McLAUGHLIN 及び THEIS¹⁸⁾ は牝牛皮の水分が 61.00 %, 牝牛皮の水分が 63.11 %, 仔牛皮が 63.35 % であると報告し、KOPPENHOEFER¹⁹⁾ が実験に用いた牛皮の水分は、62.8 % 及び 65.8 % であつた。大塚及び小松²⁰⁾ は仔牛皮及び豚皮の水分が 60~75 % 程度であると報告している。山田²¹⁾ は鯨皮の水分を測定し、長須鯨、白長須鯨及び抹香鯨の皮は、上、中、下の三層にて水分量が異り、座頭鯨は、全層同一であることを見、また鯨皮の水分含有量は、その脂肪含有量に逆比例し、約 15~65 % であると報告している。越智²²⁾ の報告によると、サケ皮の水分は約 63 % である。

皮の水分は、その皮を利用する際重要な因子となるものである。即ち、生皮を塩蔵する際の食塩の必要量及び乾皮とすることの難易等に対し、その水分の多少が関係することは勿論であり、また皮が鞣液に浸漬される際の皮の水分量は、皮と鞣剤との結合に影響するもので、従つて、出来上つた革の性質にも関連する。なお、皮は革原料であるとともに、有力な膠原料であつて、その水分の多少は、膠（あるいはゼラチン）の収量を左右する。

このように皮の水分は、皮を利用する立場から重要なものであるが、このような観点から、皮の水分について研究されたことは全くないようである。著者等は水産皮革の重要原料であるサメ皮について、上記の点を考慮しつつ、その水分について調べた。即ち、先ずサメ皮の水分含有量を他種動物皮のそれと比較し、次にサメ皮の種類及び部位による差異を検し、更にサメ皮中における水分の存在状態を推察する目的で、皮の水分の凍結状態、及び塩漬あるいは圧搾する際の脱水状態を検した。

1. 種々の動物皮の水分含有量

サメ皮の水分含有量を他種動物皮のそれと比較するために、数種の動物皮について水分含有量を測定（通常のごとく、105°C にて乾燥、減量を測定した）した。得た結果は第 3 表のごとくである。

表記の数値は、サメ皮以外は、測定数が少く、単なる一測定結果ではあるが、大約の傾向を推察することは出来ると思われる。これらの結果によると、魚皮及び蛙皮は、陸産動物皮に比して水分が多いようである。前者は大約 70~90 %, 後者は大約 45~70 % である。

皮の水分含有量と脂肪含有量との関係

魚肉にては、脂肪含有量の多いものほど、水分含有量が少いことが知られ、皮の場合にも山田²¹⁾ が鯨皮について得た結果は、このことを明らかにしめしている。著者等の結果によると、魚皮及び蛙皮は、陸産動物皮よりも水分が多いようであるが、著者等が本実験に用いた魚皮は、脂肪含有量の非常に少ないもので、サメ皮の粗脂肪量は、生皮に対し、0.01~0.4 % 程度であり、アンコウ皮は約 0.3 % であつた。これに反して陸産動物皮は、比較的多量の脂肪を含有していた。従つて、著者

第3表 種々の動物皮の水分含有量
Table 3. Water content in animal skin.

皮の種類 Kinds of skins		水分含有量, % Water content, %
牛 皮 Cattle	後足のつけねの皮 Base of hind leg	67.9 (2.2)
	腹 皮 Ventral hide	70.9 (2.0)
	尻 皮 Hide of rump	71.2
豚 皮 Pig	首すじの皮 Hide of nape	42.5 (36.3)
	腹 皮 Ventral hide	63.3
	尻 皮 Hide of rump	68.1 (4.1)
兎 皮 Rabbit		43.7 (32.7), 49.6 (29.1), 50.1 (15.7)
	鼠 皮 Rat	67.1
鶏 皮 Fowl		58.5
	蛙 皮 Frog	80.4~84.7
鯉 皮 Carp		73.6
	アンコウ皮 Goosefish	87.3~88.3 (0.3)
サメ 皮 Sharks*		66.8~88.3 (0.01~0.4)

() の数値は生皮の粗脂肪量

* ヨシキリザメ, アオザメ, メジロザメ

Figures enclosed by parentheses indicate fat contents of the skins.

* Great blue shark, blue shark and ground shark.

等の得た結果から、魚皮と獣皮との水分含有量を比較するためには、それらの脂肪含有量を考慮する必要があると考えられる。このように考えて、著者等の得た結果及び諸研究者の結果から、動物の種類に関係なく、皮の水分含有量と脂肪含有量との関係を図示してみた。それが第6図である。

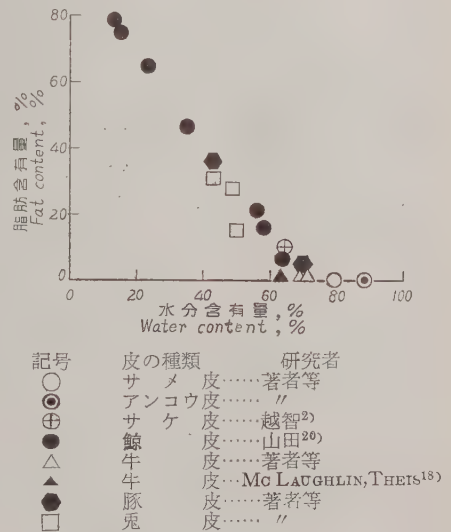
図に見る如く、水分量 60~65% 以下においては、水分の減少とともに脂肪が顕著に増加し、両者の間には、逆比例の関係が成立つようであるが、水分量 65~70% 以上のものは、すべて脂肪含有量が僅少であり、水分と脂肪との間の相関は、殆どないようである。従つて、脂肪含有量を考慮しても、なお、著者等の結果から魚皮(サメ皮、アンコウ皮)は、獣皮よりも水分が多いといえるように思われる。

2. サメ皮の水分含有量

サメ皮は前節に記載したように、多くの他の動物皮に比して水分含有量が大きい。前記の如く、水分の多いということは、保蔵上好ましくないことであり、また、製膠原料としても一考を要するものである。著者等は、サメ皮の水分につき次のような実験を行った。

A 部位による水分含有量の差異

東京の魚市場に入荷したヨシキリザメにつき、その頭部、第一背鰭の後方部及び腹部の皮の水分含有量を測定した。魚体から皮をはぎ取り、板の下に肉面を上にして広げ、鈍刀にて残存する肉をこき取り、軽く水洗した後所定部から皮を切り取つた。これを濾紙にて軽く拭つて、水気を去り、水分を常法により測定した。このように試料の調製に際し、多少とも皮を押し、また水洗もしたから、これら試料について革及び膠原料としての生皮の水分を云々することは出来るが、これらの水分は、正確な意味での生体組織の水分量を



第6図 種々の動物皮における水分含有量と脂肪含有量との関係

Symbols	Kinds of skins	Tested by
○	Shark skin	Authors
●	Goosefish skins	"
⊕	Salmon skin	OCHI ²⁾
○	Whale hide	YAMADA ²⁰⁾
△	Cattle hide	Authors
▲	Cattle hide	Mc LAUGHLIN and THEIS ¹⁸⁾
●	Pig skin	Authors
□	Rabbit skin	"

Fig. 6. Relation between water content and fat content in animal skin.

あらかずものとはいえない。得た結果は第4表の如くである。

第4表 ヨシキリザメ皮の各部位の水分含有量
Table 4. Water content in skin of great blue shark.

試料番号 Sample No.	頭 皮 Head-skin	第一背鰭の後方の皮 Dorsal-skin	腹 皮 Ventral-skin
1	80.4%	83.7%	81.6%
2	75.2	83.4	77.5
3	84.1	80.4	82.4
4	—	83.3	—
5	—	84.1	—
6	82.9	86.6	81.4
7	75.6	84.4	79.8
8	75.5	78.6	78.5
9	79.3	88.3	83.5
10	79.2	88.3	—
11	76.8	78.8	80.5
12	75.7	83.2	80.8
平 均 Mean*	78.47±2.22	83.59±2.03	80.67±1.35
全 平 均 Total mean.....81.10±1.31			

信頼限界 (危険率, 5%)

* Confidence limit (level of significance, 5%)

表記の平均値及び全平均値は、危険率5%にて信頼限界を計算したもので、これらの平均値から第一背鰭の後方の皮は、他の二部分の皮よりも水分含有量が大であるようである。

B サメの種類による水分含有量の差異

サメ革原料の主要魚種であるヨシキリザメ、アオザメ及びメジロザメの3種について皮の水分含有量を比較した。アオザメ及びメジロザメ皮の水分含有量について得た結果を第4表のヨシキリザメ皮の水分量と比較表記したものが第5表である。

第5表 サメの種類による皮の水分含有量の差異

Table 5. Water content in skins in blue shark, ground shark, and great blue shark.

皮の部位 Locations		頭 皮 Head-skin	第一背鰭の後方の皮 Dorsal-skin	腹 皮 Ventral-skin
サメの種類 Species of sharks				
アオザメ Blue shark	(1)	69.3%	79.3%	75.5%
"	(2)	72.3	69.7	70.2
全平均 Total mean.....		72.72±4.17		
メジロザメ Ground shark			70.6	66.8
ヨシキリザメ Great blue shark		78.47±2.22	83.59±2.03	80.67±1.35
平均 Mean.....		81.10±1.31		

3. サメ皮の含有水分の状態

生体組織に存在する水分は、一様な状態にて存在するものではなく、種々の状態にて存在することが知られている。皮においては、コラーゲン繊維束間の広い間隙にある水分、繊維束内の狭い間隙にある水分、コラーゲンに吸着あるいは結合する水分等が考えられる。

生皮の貯蔵あるいは製革処理に対して、これらの水分のうちいずれの形態のものが最も重要な影響を及ぼすかという問題は、未解決のものが多いようである。著者等はこの問題を解決する一つの手掛りとして、サメ皮の水分中 -20°Cにて凍結しない水分、圧搾した際に圧出の困難な水分及び

塩漬した際残存する水分等を測定した。

A -20°C にて凍結しない水

生体組織に於て組織と結合する水分を結合水と称し、RUBNER²²⁾ はその系を -20°C に冷却しても凍らない水を結合水と定義し、水分量、比熱、融解潜熱を測定することによつて、この結合水を定量することが出来るといつてゐる。ROBINSON²³⁾ はこの方法を推奨し、一測定法を提案してゐる。著者等は ROBINSON の方法に準拠し、サメ皮の結合水を測定した。なお、SPONSER²⁴⁾ 等がゼラチンの結合水量を理論的に求めた値は、乾燥ゼラチン 1g 当り 0.53~0.57g であり、また、MORAN 及び ADIR²⁴⁾ の実験結果によると、乾燥ゼラチン 1g 当り 0.5g である。著者等も 10 % ゼラチンゲルについて結合水を測定した。これらの結果を表記すると第 6 表の如くである。

第 6 表 サメ皮に存在する種々の形態の水分 (全水分量に対する%)

Table 6. Differentiation of water in shark skin (% of total water).

試料 Sample	水分の形態 Kinds of water	-20°C にて凍結しない水 Water left unfrozen at -20°C .	圧出されがたい水 Unexpressible water	撒塩漬した際に残存する水 Water left after salting
ヨシキリザメ皮 Great blue shark		5.2% (0.31)* 6.1 (0.36)	28.8% (2.5 kg./cm. ²)	59.9~71.4%
アオザメ皮 Blue shark		12.0 (0.38)*	53.9 (2.5 kg./cm. ²) 47.8 (5 " 38.2 (10 " 28.7 (25 "	
ゼラチン (10%ゲル) Gelatin (10% gel)		5.4~6.3 (0.49~0.57)*		

* コラーゲンあるいはゼラチンの固形物 1g あたりの水の瓦数
Grams of water per g. of gelatin or collagen.

表記の如く、ヨシキリザメ皮にては全水分量の 5~6 %, アオザメ皮にては 12 % 程度であるが、これらを皮中のコラーゲン (皮固型物より鱗 (第 16 表参照) を差引いて概算したもの) 1g 当りの量に換算すると、両者とも大略等しく、0.3~0.4g 程度である。これらの結果は、ゼラチンについての結果 (0.5~0.6g) よりもやや少い。

B 圧搾した際に圧出の困難な水

皮を乾燥する際に、全水分の 3/4 程度は、比較的速かに除去されるが、残りの 1/4 は、徐々に除去されるといわれる。この現象は、初めの 3/4 の水分がコラーゲン繊維束の間の広い間隙に存在する水であつて、乾燥されやすく、残りの 1/4 は繊維束内の狭い間隙に存在する水及びコラーゲンに吸着あるいは結合する、いわゆる結合水であるために、乾燥されがたいことに由来するものと考えられる。皮を圧搾する場合にも、乾燥する場合と同様にしやすい水と出にくい水とが存在することが考えられる。著者等は種々の圧力にてサメ皮を圧搾し、水分の圧出状態を検し、残存する水分の全水分量に対する割合を求めた。この結果は第 6 表の如くである。この結果からサメ皮には圧出しがたい水分がありそうに思われる。この点については、次の項 (4) にてやゝ詳細に述べる。

C 撒塩漬した際に脱水されがたい水

HAUSAM²⁵⁾ は塩蔵中生皮から脱水される水の量が生皮の 20~28 % であることを見ている。そして、この 80 % が 16 時間以内に脱水されると報告している。著者等はサメ皮を撒塩漬する際にサメ皮の水分がどのように脱水されるかを実験した。その一部を要約した結果が第 6 表の如くであつて、これは皮重量の 15~30 % の食塩を用いてヨシキリザメ皮を塩蔵し、20 時間後にこの塩皮の水分を測定し、残存する水分の当初の水分に対する割合を算出したものである。即ち、このような実験条件下にて、全水分量の 60~70 % が残存していた。なお、著者等はヨシキリザメ皮を撒塩漬し、塩漬時間と脱水量との関係を検し、また皮に対し種々の割合に食塩を用いた際の脱水量を検した。これらの結果は次の如くである。

塩漬時間と脱水率との関係

水分含有量 73.7 % のアオザメ皮を 10 倍量の乾燥した食塩に埋没し、一定時間後に皮を取り出し、表面に付着した食塩を十分に払い去り、この食塩に吸収された水分を測定した。更に前記の皮を再び新しい食塩に埋没し、再び一定時間後に食塩により脱水された水分を測定した。このようなことを繰返して、皮から食塩によつて脱水された水分を測定した。

20 時間程度撒塩漬すると、当初の水分の大約 45 % 程度（生皮に対し大約 30 %）が脱水され、その後脱水は非常に緩慢となり、200 時間にて脱水量は当初の水分の約 50 % に達するのみである。

食塩の使用量と脱水率との関係

ヨシキリザメ皮* を 30, 60, 100 及び 150 %（皮重量に対し）の食塩にておのの撒塩漬し、20 時間後に食塩を取り去り、塩皮重量、塩皮の水分量及び食塩にて脱水された水分量を測定し、生皮に対する塩皮の重量割合及び食塩による脱水率を算出した。前記の如く、サメ皮は 200 時間程度撒塩漬すると、当初の水分の 50 % 程度が脱水され、一応食塩による脱水が完了するようで、20 時間程度にては前記のような食塩による完全脱水量の 90 % 程度が脱水されるのみであるが、前実験にては、再三食塩を取り換えた場合の結果であり、本実験がある一定量の食塩を用いての実験であること、及び実用上の意義**をも考慮して、塩漬時間を 20 時間とした。その結果は第 7 表に記載した如くである。

第 7 表 ヨシキリザメ皮の撒塩漬による脱水（塩漬時間、20 時間）

Table 7. Dehydration of skin by salting (Period for salting -- 20 hrs.)

食塩使用量 (生皮に対し) NaCl applied (% of green skin)	塩 皮 Salted skin		脱水率 Dehydration	
	重 量 (生皮に対し) Weight (% of green skin)	水 分 量 Water content	全水分に対し % of total water	生皮に対し % of green skin
30 %	93 %	53.7 %	28.6 %	19.4 %
60	88	54.2	33.8	24.2
100	89	51.4	35.8	22.5
150	85	51.7		
500	88	50.3	35.0	24.2
1000	88	50.7	35.0	24.5

表記のように、水分が 70 % 前後のサメ皮は、食塩を 60 % 以上用いて撒塩漬すれば、すべての場合大約同程度（生皮水分 33.8~35.8 %）に脱水される。従つて第 1 回の撒塩漬には生皮重量の 6 割程度の食塩を用いるのがよいと思われる。

4. サメ皮の圧出水分について

第 1 項に記載したように、サメ皮は他の動物皮よりも多量の水分を有し、このことはサメ皮を保蔵しがたいものとなしている一つの原因と考えられる。即ち、塩蔵に際して、サメ皮が獣皮よりも多量の食塩を必要とし、また日乾が困難であるといわれるのは、これが一つの原因をなすものと思われる。

著者等はこの水分の多いサメ皮の保蔵性を高める一手段として、圧搾して水分を除くということ考えた。前節に二、三ではあるが、サメ皮を圧搾した際に除去される水分の量を報告し、その際圧出しがたい水分があることを一応ながら認めたが、本実験においては著者等はサメ皮の水分を圧出除去して、その保蔵性を増大させようと考え、その基礎資料を得るために、皮の圧出水分量と圧力との関係について実験し、更には、圧力の小さい場合に圧出される水分と圧力の大きい場合に圧出される水分とが、皮の中のどのような場所にあるかを考えてみた。上記の目的のためにサメ皮に

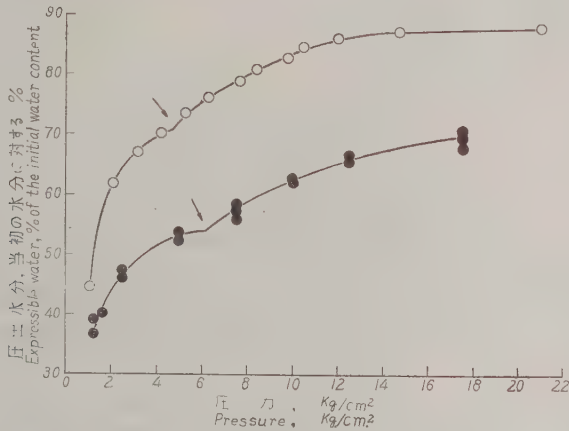
* 凍結貯蔵後流水にて解凍した皮で水分含有量は約 70 % であった。

** 業者がサメ皮を塩蔵する際には、先ずサメ皮を比較的少量の食塩にて撒塩漬し、1 日後再び塩を新にするが、第 1 回にて大部分の水分が脱水される。この第 1 回の撒塩漬にどの程度の食塩を用いるのが合理的であるかを知りたいと考えた。

ついて実験するとともに、その結果を考察するための資料として、木綿等の布を用いて実験した。

A サメ皮を圧搾する場合

肉をのぞき水洗したサメ皮を大約 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ に切り、濾紙にて軽く拭い秤量し、濾紙にはとんで、スプリング圧力計のついた圧搾機にて徐々に圧搾し、一定圧力にて暫く放置した後に圧搾機から取り出し、その重量を秤量する。このようにして次第に圧力を増加させながら皮重量の減少を繰り返して、圧出される水分量と加えた圧力との関係を見た。アオザメの腹皮及びヨシキリザメの背皮についての代表的結果を図示すると第7図の如くである。



第7図 サメ皮における圧搾圧力と圧出水分量との関係

○, ヨシキリザメ背皮; ●, アオザメ腹皮; ↓, 折れまがり個所

Fig. 7. Relation between pressure and expressible water of shark skins.

○, dorsal skin of great blue shark; ●, ventral skin of blue shark

↓, transition point.

図に見る如く、圧出水分は圧力の増加とともに次第に増加し、ヨシキリザメ背皮にては 12 kg/cm^2 程度にて圧出水分量は大約平衡に達するようである。然しアオザメ腹皮にては 12 kg/cm^2 ではなお平衡に達しないようである。而して、これらの曲線を注意して見ると、 6 kg/cm^2 前後に折れまがりがあるようである。この際のサメ皮の水分量は 47% 前後である。

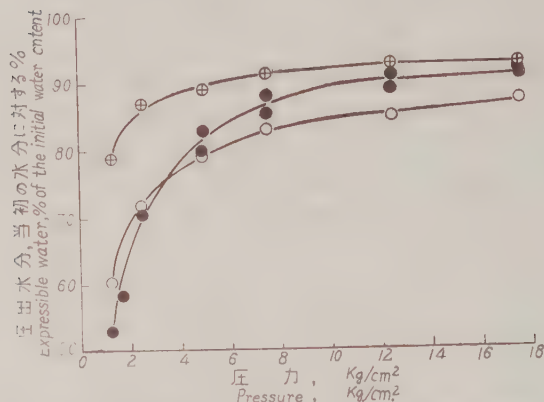
B 布を圧搾する場合

サメ皮を圧搾する場合に、圧力と圧出水分量との関係曲線（今後 $P-W$ 曲線と略称する）に折れまがりが生じるのは、その組織が複雑で、含有される水分が組織の異つた場所に別れて存在し、これらの水が圧出される際に異つた様子をあらわすためであるとも考えられる。もしも上記の考え方が正しいならば、サメ皮に比して組織が単純な布類にては、 $P-W$ 曲線に折れまがりあらわれなとと考えられる。この点を確かめるため、晒木綿、カナキン、フェルトの3種の布を用いて実験した。即ち、これらの布を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大とし、適當の厚さに積み重ね、水を 60% 程度含ませて、サメ皮の場合と同様に圧搾して、 $P-W$ 曲線を求めた。得た結果は第8図の如くである。

測定値の数が少いためか折れまがりの存否が不明瞭であるが、とにかく、サメ皮の場合のような明瞭な折れまがりには存在しない。

C 圧力と圧出水分量との関係式

前記の如く、サメ皮を圧搾する際にその $P-W$ 曲線に折れ曲りが認められたが、著者等はこの折れ曲りのあらわれる原因を前記の如く、サメ皮中の水がすべて同様の場所に存在するのではなく、組織の異つた場所に別れて存在し、皮が圧搾されると、その出易いものから逐次圧出され、そのために $P-W$ 曲線に折れ曲りがあらわれるものと考えた。そして、この考えを確かめるため布について同様の実験を行つたが、布にては $P-W$ 曲線に折れ曲りが認められず、上記の考えが肯定されるようであつた。



第 8 図 綿布類における圧搾圧力と圧出水分量との関係

●, 晒木綿 ○, カナキン ⊕, フェルト

Fig. 8. Relation between pressure and expellable water of the cotton cloth.

●, cotton cloth (sarashi); ○, closely woven cotton (kanakin); ⊕, felt.

更にこの折れ曲りの存否を明らかにしたいと考え、それには、水分の圧出機構を考察し、これに基づいて関係式を求め、この式に従つて圧力と圧出水分量の関係を図示すれば、その折れ曲りの存否が一層明かになると考え、このような関係式を求めてみた。なお、これにともない、サメ皮内の水分の存在状態に対する前記著者等の推察に対し、一つの裏づけを試みた。

上記両者の関係については、星野及び東²⁵⁾が煮熟魚の圧搾実験の結果から

$$W = \frac{P}{r + qP} \quad r \text{ 及び } q = \text{常数}$$

なる実験式を報告している。著者等は次のようにしてこれらの関係式を求めてみた。

サメ皮に含まれる水分には、圧力を加えることにより圧出されるもの（かりに、これを自由水と呼ぶ）と、単に物理的に圧力を加えることによつては皮組織から分離圧出することのできないものの 2 種があると考えられる。サメ皮に含まれる全水分量を W_0 とし、そのうち自由水の状態にあるものの量を W_f とする。

サメ皮に圧力を加えると、自由水は皮の組織内カ毛細間隙を通つて圧出される。ある圧搾圧力 P においては W なる圧出水量があり、この際それ以上水分が圧出されてこないのは、毛細間隙の自由端にある皮の表面張力 T により、内部からの水分の流出するのを阻止する力がはたらく、これが圧搾圧力 P による圧出力と釣合を保つためである。

圧出力は圧搾圧力 P に比例し、また、圧出に反対する力は、表面張力 T に比例するものとみなすことができるから、次の関係式が得られる。

$$P = cT \quad (1)$$

c = 定数

サメ皮を圧搾する場合のように、平面に垂直に一樣な力で圧搾する場合には、毛細間隙端にはたらく表面張力 T は、毛細間隙の内径の厚さに反比例するものとみなしてよく、また、この毛細間隙の厚さは、水が非圧縮性であるから、サメ皮内に残存する自由水の量 $W_f - W$ に比例するものとみてよいから、結局、 T は $W_f - W$ に反比例することになり、

$$T = \frac{K}{W_f - W} \quad (2)$$

K = 定数

とあらわすことができる。従つて (1) 及び (2) 式から

$$P = \frac{cK}{W_f - W}$$

が得られ、定数 cK を a とおけば

$$P = \frac{a}{W_f - W}$$

となる。あるいは、これを変形して

$$W = W_f - \frac{a}{P} \quad (3)$$

と導かれる。これが圧搾圧力 P と圧出水分量 W との関係をあらわす式である。

圧搾圧力を加えても、その大きさが小さい間は毛細間隙端にはたらく表面張力に妨げられて水分の圧出はみられず、ある圧搾圧力 P_0 に達して、この圧力が表面張力による反対力にうちかつと、水分の圧出が見られる。従つて、初始条件は

$$P = P_0 \text{ において } W = 0$$

により与えられ、この条件により、 P_0 は (3) 式によつて

$$P_0 = -\frac{a}{W_f} \quad (4)$$

として与えられる。そして、(3) 式は、 $P \geq P_0$ に対して成立つものである。

(3) 式は、 W と $1/P$ とが直線の関係にあることを示している。著者等がサメ皮について得た実験値により、 W と $1/P$ との関係を図示すると第9図の如くであり、 W と $1/P$ とはよく直線関係を満足している。このことは、(3) 式並びにこれを導くに当つて採られた考え方が妥当なことを証明しているものといつてよいであろう。

第9図に見られる如く、 W と $1/P$ との関係直線には、明かに一つの折れ曲りがあり、この折れ曲りの点における P 及び W は、第7図の $P-W$ 曲線における折れ曲りの点とかなりよく一致している (第8表、参照)。従つて、サメ皮の $P-W$ 曲線に折れまがりのあることは確かなことと思われる。

次に、このように W と $1/P$ との関係が、圧力の小さい所と大きい所とでは異つた直線によつてあらわされることについて、著者等は次の如くに推論した。

即ち前記の如く、サメ皮の水分は、そのすべてが必ずしも同じ状態にあるのではなく、組織の異なる部分にわかれて存在しており、かつ、その存在する場所の異なるに従い圧出機構の上からいつて異なる条件にあるものと考えられる。

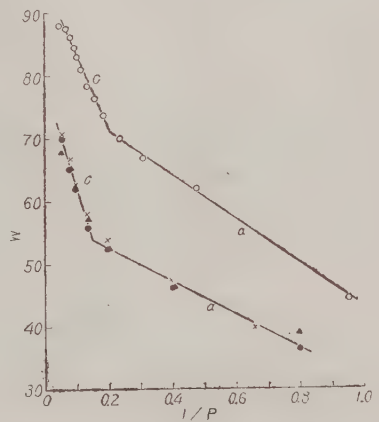
即ち、サメ皮の組織から考えると、サメ皮内の自由水はこれを繊維束間にあるものと、繊維束内にあるものと2種に大別できると考えられる。一方、繊維束間の間隙は、繊維束の間隙に比して遙かに広いものであるから、前者における自由水の方が後者のそれよりも遙かに圧出され易く、従つて、水が圧搾されると先ず繊維束間の自由水が圧出されるものと考えられる。

繊維束間にある自由水の初始量を W_f' 、それから圧出量を W' とあらわし、また、この水分についての定数を a' とすると、さきの考え方により (3) 式に相当して

$$W' = W_f' - \frac{a'}{P} \quad (5)$$

が得られる。これが繊維束間からの水分圧出量 W' と圧搾圧力との関係をあらわす式である。

繊維束間にある自由水は、圧出され易く、ある比較的小さい圧搾圧力 P_0 において圧出が始まるものと考え、 P_0 は (4) 式と同様にして



第9図 サメ皮における W と $1/P$ との関係
 P , 圧力, kg/cm^2 ; W , 圧出水分量, 初期水分量に対する%; $\bigcirc$, ヨシキリサメ背皮; $\bullet$, $\blacktriangle$ 及び $\times$, アオサメ腹皮
 Fig. 9. Relation between $1/P$ and W of shark skins. P , pressure, kg/cm^2 ; W , expressible water, % of initial water content; $\bigcirc$, dorsal skin of great blue shark; $\bullet$, $\blacktriangle$, and $\times$, ventral skin of blue shark.

第 8 表 サメ皮の $P-W$ 曲線及び $1/P-W$ 曲線に認められる折れまがりのあらわれる際の P 及び W
 Table 8. Values of P and W at the transition points on the $P-W$ curve and the $1/P-W$ curve.

試 料 Sample	$P-W$ 曲線にて Values on $P-W$ curve		$1/P-W$ 曲線にて Values on $1/P-W$ curve	
	P	W	P	W
ヨシキリザメ背皮 Skin of great blue shark	5.0 kg/cm ²	72 %*	5.3 kg/cm ²	73 %*
アオザメ腹皮 Skin of blue shark	7.0 "	55 "	7.3 "	57 "

P …圧力 pressure ; W …圧出水分量 expressible water

* 当初の水分量に対するもの % of initial water content

$$P_0 = \frac{a'}{W_f'} \quad (6)$$

と与えられる。そして (5) 式は $P \geq P_0$ に対して成立つものである。

このようなわけで、サメ皮を圧搾する時は、先ず繊維束間にある自由水が圧出され、その圧出量と圧搾圧力との関係は、(5) 式によって与えられ、第 9 図においては a 直線によりあらわされる。

次に、繊維束内にある自由水については、その初始量を W_f'' 、その圧出量を W'' とあらわし、また、この水分についての定数 a'' をとすると、前の場合と同様にして、その圧出量 W'' と圧搾圧力 P との関係は、

$$W'' = W_f'' - \frac{a''}{P} \quad (7)$$

にてあらわすことができる。

前記の如く、繊維束内の水分は、繊維束間の水分よりも圧出され難いものであるから、圧搾圧力が P_0 よりもはるかに大きいある値 P_i に至つて初めて水分の圧出が起るものと考えられるから、(7) 式は、 $P = P_i$ において $W'' = 0$ なる初始条件をみたすものであり、従つて、(7) 式は、 $P \geq P_i$ に対して成立つものである。 P_i は上の条件により

$$P_i = \frac{a''}{W_f''} \quad (8)$$

として与えられる。

圧搾圧力が P_i より大なるある値 P である時には、水分は繊維束間及び繊維内の両者から圧出され、全圧出水量を W とすると、 W は、(5) 式によりあらわされる W' と、(7) 式によりあらわされる W'' との和である。即ち、

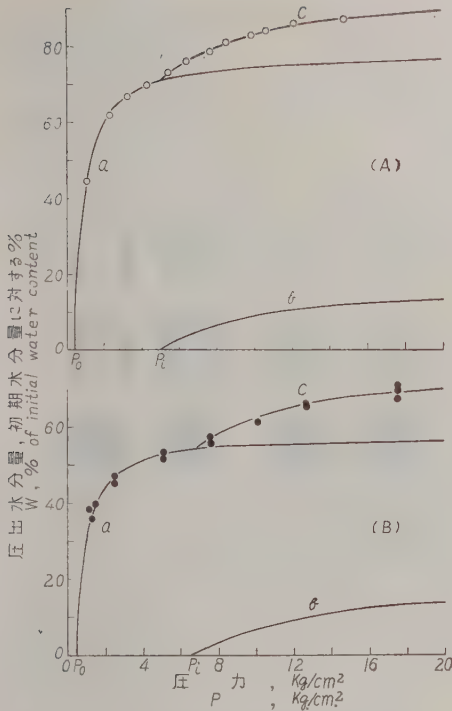
$$W = W' + W'' = (W_f' + W_f'') - \frac{a' + a''}{P}$$

としてあらわされる。今、 $W_f' + W_f'' = W_f$ 、及び $a' + a'' = a$ とおけば、上式は

$$W = W_f - \frac{a}{P} \quad (9)$$

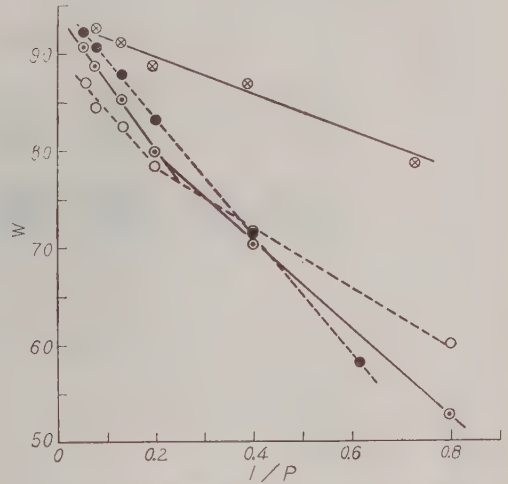
となり、全圧出水量 W と $1/P$ とは直線の関係にあることになる。第 9 図において $1/P$ の小さな部分においての直線 c は、上に導かれた (9) 式によりあらわされる関係を示すものであり、実験結果は、よく (9) 式を満足していることがわかる。従つて、著者等がサメ皮内の自由水を繊維束間にあるものと繊維束内にあるものとの 2 種に大別して推論したことが妥当なことは、実験によつて証明されたものといえよう。また、以上の考え方により $P-W$ 曲線に折れ曲りを生ずる理由を解明することができる。

即ち、圧搾圧力の小さい間は水分は繊維束間からのみ圧出され、その圧出量 W' と圧搾圧力 P との関係は、(5) 式により第 10 図の a 曲線としてあらわされる。圧力が P_i より大なる時は、水分は繊維束間からも、また繊維束内からも圧出され、その繊維束内からの圧出量 W'' と圧搾圧力



第 10 図 サメ皮の圧出水分曲線 A図, ヨシキリサメ皮; B図, アオサメ皮。—, 著者等の求めた関係式より算出したもの; ○及び●, 実験値
Fig. 10 $P-W$ curves calculated with the authors' equation. P , pressure; W , expressible water; A, great blue shark; B, blue shark; —, curve calculated with the equation; ○ and ●, experimental results.

P との関係は, (7) 式により第10図の b 曲線としてあらわされる。従つて, P_i より大なる圧搾圧力においては, 全圧搾水量 W は, 繊維束間からの圧搾量 W' と繊維束内からの圧搾量 W'' との和となり, W と P との関係は, (9) 式によりあらわされ, 第10図においては a 曲線と b 曲線とを合成した c 曲線としてあらわされることになる。従つて, 圧



第 11 図 布類における $1/P$ と W との関係
 P , 圧力 kg/cm^2 ; W , 圧出水分量, 初期水分量に対する% ●●●● 及び ●●●●, 晒, ○●●●, カナキン; ⊕●●●, フェルト
Fig. 11 Relation between $1/P$ and W of cloth immersed in water. P , pressure kg/cm^2 . W , expressible water; ●●●● and ●●●●, cotton cloth (sarashi); ○●●●, closely woven cotton (kanakin); ⊕●●●, felt.

搾圧力 P_i においては図に見る如く折れ曲りを生ずるのである。

さて, 前項において布類の $P-W$ 曲線に折れ曲りが認められず, これは布類の組織が単純であるためであろうと著者等は考えた。然し, 布類について W と $1/P$ との関係を図示すると, 第11図の如くになり, フェルトにては折れまがりが認められないが, 他の綿布にては緩ではあるが折れまがりがあるように思われる。これは, フェルトが単繊維の単なる集合体であり, 後者の組織が単純とはいふものの, 単繊維がつむがれた糸が織りなされたもので, これら組織の状態の圧出水分に対する影響が W と $1/P$ との関係にて $W-P$ 曲線の場合よりもやや明かに示めされたのであろう。

D 皮が圧搾される際の皮の二, 三の性質の変化について

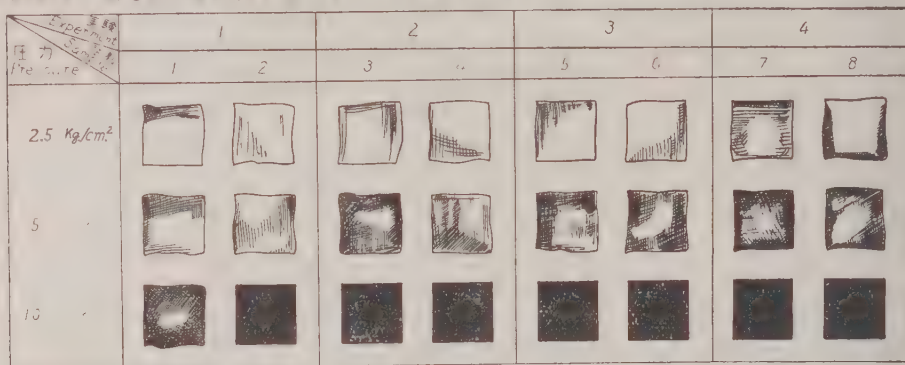
前記の如く, 皮を圧搾する際の $P-W$ 曲線に折れまがりが認められ, 一方, 皮よりも組織の単純な布類の $P-W$ 曲線に折れまがりのない(あるいはごく緩である)ことから, 皮の $P-W$ 曲線に折れまがりの生じる理由が, その組織が複雑で, 含有される水分が組織の異つた場所に別れて存在し, これらの皮が圧搾される際に異つた様子を現わすためであらうと思われるが, 更にこの点を確めるため, 皮が圧搾される際の外観等の変化から考察して見た。

皮が圧搾される際の透明度の変化

サメ皮は圧搾前においては, 白色不透明であり, これを圧搾すると 2 kg/cm^2 前後までは外観上変化が認められないが, その後次第に透明になり, 表皮が黒色の場合には, 肉面からこれを見ると黒色を呈するようになる。このような透明な感じをあらわすのは $5 \sim 6 \text{ kg/cm}^2$ 前後で, 10 kg/cm^2

にては完全に透明となる。数例についてその状態を図示すると、第 12 図の如くである。

布類にてはこのような現象は全く認められない。皮を圧搾した際にこのように透明になる原因は、次のようなことも考えられる。即ち不透明に見えるものでもこれを薄くすき割ると透明になるものがある。皮もこれを圧搾するとその厚さが薄くなるが、ヨシキリサメ皮を 5 kg/cm^2 程度に圧



第 12 図 圧搾される際の皮の透明度の変化

□, 不透明 ; ▨, 透明 ; ■, 完全に透明

Fig. 12, Gradual change of light scattering in shark skin under pressure.

□, opaque ; ▨, transparent ; ■, completely transparent.

搾すると当初の厚さの約 4 割、 20 kg/cm^2 前後にて約 3 割程度になるに過ぎず、従つて、不透明なものが透明になるほどの厚さの減少とは思われない。更に、この圧搾によつて 3 割あるいは 4 割に薄くなるのは、実質分の減少によるものではなく、水が圧出除去されて薄くなるのである。本実験において用いた皮は、充分水洗したもので、圧出される水分は、僅かに $30 \text{ mg \%}$ 程度の窒素分を含んだ殆んど無色透明なもので、このような透明な水分がのぞかれることに原因する厚さの減少が透明度を増加させるとは考えられない。

かくして、著者等は透明になる原因として次のようなことを考えた。即ち生肉中に存在する水は勿論のこと、コラーゲン繊維束も元々は透明なものであるが、光がこの皮の中にはいると、繊維束の表面にて乱反射を生じ、このために皮が不透明に見えるのもつて、この皮を圧搾して、繊維束間の水分をのぞくと、繊維束がたがいに密着し、上記のような乱反射が生じなくなり、従つて、皮が透明になるのであろう。

皮が圧搾される際の色素に対する性質の変化

圧搾により繊維束間の水分が除去されるということは、皮の中のいわゆる自由水の大部分が除去されるということで、圧搾皮がたとえなほ相当多量の水分を有していても、色素、塩類等が溶解しがたくなると考えられる。このことをメチレン・ブリューを用いて確かめてみた。生皮は水分 $70 \sim 80 \%$ で、これにメチレン・ブリューの小粒をのせると、容易に溶解し、拡散して、円型に色づくが、 5 kg/cm^2 程度に圧搾され、透明になつた皮は（水分 45% 程度を含有）この上にメチレン・ブリューをのせても殆んど溶解しない。この実験からも、圧搾されて透明になつた皮は、繊維束間の水分が除去されたものとする。

かくして、圧搾された皮が透明になる迄は繊維束間の水分が圧出され、その後更に圧力が高まると繊維束内の水がのぞかれるものと思われるが、皮の $P-W$ 曲線の折れまがりのあらわれる圧力と圧搾皮が透明になる際の圧力とが等しいことを考えると、皮の $P-W$ 曲線に折れまがりが認められる圧力以下にては、繊維束間の広い空隙に存在する比較の出やすい水が圧出され、それ以上の圧力にては、繊維束内の狭い間隙に存在する比較の出がたい水が圧出されるように思われる。

サメ皮中の形態を異にする水分の割合

前諸結果及び考察を参照して、サメ皮の組織中における水分の分布を算出すると第 9 表の如くである。

これに用いた試料は水分含有量が 65.0 % のアオザメ皮で、この皮の結合水は第 6 表に記載した結果を参照算出した。

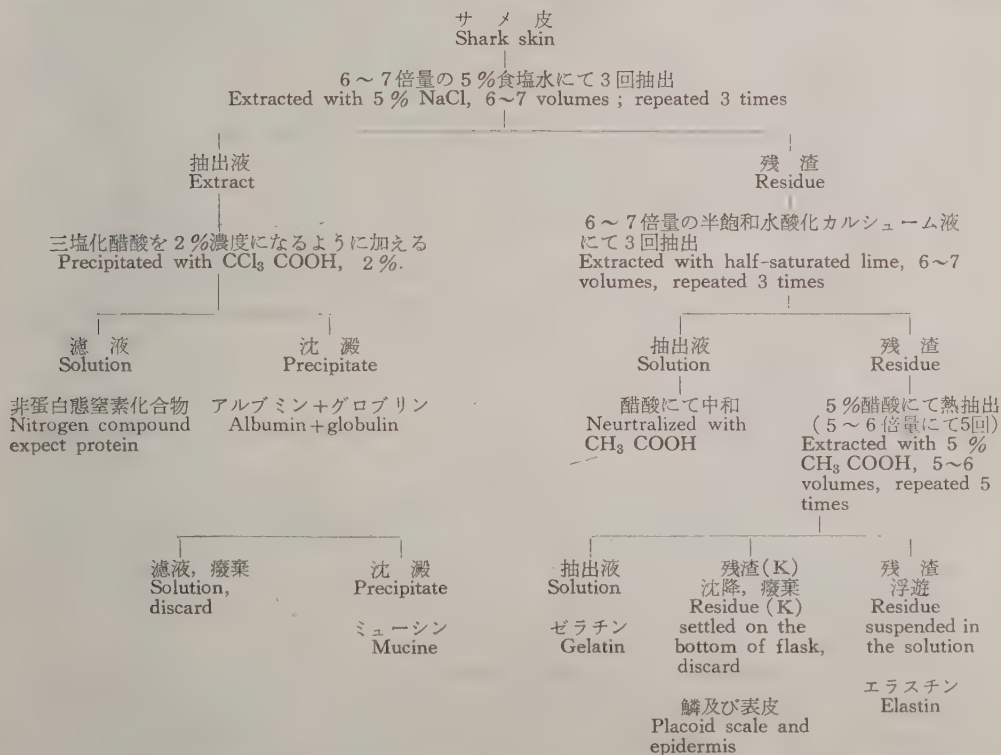
第 9 表 サメ皮組織中における水分の分布
Table 9. Distribution of water in shark skin.*

全水分	
Total water	100
繊維束間の広い間隙に存在する水	
Water between fibre-bundles	58
繊維束中の狭い間隙に存在する水	
Water in the space among individual fibres of the bundle	21
結合水	
Bound-water	21

* 65.0 % の水分を有するアサザメ皮
Blue shark skin having 65.0 % water.

3-Ⅱ サメ皮の蛋白質について

魚皮と獣皮とにては、その耐熱性、酸による膨潤、酵素による消化、鞣剤との反応等に差異のあることが知られている¹⁴⁾。これらの差異は、おのおのの皮を構成する蛋白質、特にその主成分であるコラーゲンの性質に原因することが考えられる¹⁶⁾が、このようなコラーゲンの性質の差異が何故に生じるかということを知ることは、製革技術の基礎知識として必要なことと思われる。また、皮を原料として作られるゼラチンの性質もその原料皮のコラーゲンの性質が関係することが考えられ²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾、なお、ゼラチンの収量は、当然原料皮のコラーゲン含有量に左右される。一方、皮の夾雑蛋白質ともいべきエラスチン、アルブミン等がその皮から作られる革の性質に影響することは



第 13 図 サメ皮から蛋白質を分別する方法の概要

Fig. 13. Procedure for separating different protein from shark skin.

広く知られていることで、また、アルブミン等がゼラチンに混在するとその品質が低下する。

このように蛋白質は、製革及び製膠上重要なものであるもので、牛皮についてはその重要成分であるコラーゲンのアミノ酸組成⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、原繊維の微細構造^{(※)(32)(33)(34)}、分子構造^{(※)(34)(35)}等種々研究されている。然し、鰐皮についてもその蛋白組成(コラーゲン及び夾雑蛋白)という点についての研究⁽¹⁸⁾⁽³⁶⁾は少ないものである。魚皮コラーゲンについては原繊維の微細構造についてのごくわずかな知見⁽³²⁾⁽³³⁾やアミノ酸組成について二、三の結果⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾があるのみであり、また魚皮の蛋白組成については山田⁽¹⁾がアオザメ皮について報告しているのみである。

著者等は製革及び製膠に対し重要な指示を与えると考えられる蛋白組成をサメ皮について検し、なお、魚皮と獣皮との性質の差異を知るために魚皮コラーゲンのアミノ酸組成について調べた。

1. サメ皮のグロブリン、アルブミン及びミュージン含有量

グロブリン、アルブミン及びミュージン等は、生皮中に比較的少量存在するものではあるが、これらを含んだまゝ皮を鞣製すると、革の柔軟性が害され、また、これらがゼラチンに混入すると濁りを生じる。

著者等はサメ皮の蛋白質を McLAUGHLIN, THETS⁽¹⁸⁾ 及び MARRIOTT⁽³⁹⁾ の方法に準拠して、第 13 図のように分別定量した。

この方法にてサメ皮を分析すると、残渣 K に表皮及び鱗中のケラチン質が混在してくるが、この残渣は量も少く、また、表皮はごく薄いもので、サメ皮の製革上余り問題もないと思われるので、ケラチンの定量は行わなかった。

A グロブリン、アルブミン

表記の如く、試料の生皮 35 g を 5 % 食塩水 400 cc を用いて乳鉢中にて圧搾抽出し、抽出液を濾過し、その濾液の一定量について全窒素を定量し、他の一定量に三塩化醋酸を 2 % になるように加え、加熱し、冷却後濾過し、濾液中に窒素を定量した。かくして得た全窒素と非蛋白態窒素との差からアルブミン・グロブリン区窒素を求め、これに 6.25 を乗じてアルブミン・グロブリン区量とした。これと同様の操作を 3 回行い、3 回の総和を皮中のグロブリン・アルブミン区量として第 10 表に記した。なお、抽出 3 回目にはごく少量の窒素が抽出されるのみであつた。試料としてはヨシキリザメ皮を用い、頭、背、尾及び腹の 4 部位について分析した。

第 10 表 ヨシキリザメ皮のアルブミン・グロブリン区窒素含有量

Table 10. Content of nitrogen of globulin-albumin fraction in the skin of great blue shark*.

皮の種類 Kinds of skins	アルブミン・グロブリン区窒素 N of globulin-albumin fraction	
	生皮に対する % % of green skin	脱鱗無水物に対する % % of dry skin leaved out placoid scales**
頭 皮 Head skin	0.12 (0.75)***	0.90 (5.62)
背 皮 Dorsal skin	0.17 (1.05)	1.13 (7.07)
尾 皮 Tail skin	0.11 (0.67)	0.76 (4.75)
腹 皮 Ventral skin	0.13 (0.81)	0.90 (5.62)

* 分析した皮の水分量: 頭皮 81.1%, 背皮 80.4%, 尾皮 80.3%, 腹皮 80.5%。

** 皮の水分及び鱗の附着量 (第 16 表参照) を考慮して、生皮に対する含有量から換算したもので、ヨシキリザメ皮は脂肪含有量が非常に小であるから、牛皮等の真皮の無脂肪無水物に相当すると考えられる。

*** () の数値はアルブミン・グロブリン量 (N×6.25)。

* Water content of skin employed: head skin 81.1%, dorsal skin 80.4%, tail skin 80.3%, ventral skin 80.5%.

** The amount of the scales is shown in Table 16.

*** Figures in parentheses show globulin and albumin content (N×6.25).

表記の如く、グロブリン・アルブミン区窒素は生皮に対し 0.11~0.17 % で、脱鱗無水物 (第 10 表の脚註参照) に対し、0.76~1.13 % であり、部位による差異は余り認められない。これらの

※ 電子顕微鏡的方法により研究

※※ *X線回折により研究

結果から換算したグロブリン・アルブミン区量は生皮に対し 0.67~1.05 % で成牛皮の真皮に於ける 0.37~0.67 % よりも多く、兎牛皮の 1.87 %¹⁸⁾ より少い。非蛋白態窒素は 5 % 食塩水に抽出した窒素 (生皮に対し 0.86~1.13 %) の 84~88 % をしめ、これは尿素、アンモニア、クレアチン等に由来するものであろう。三塩化醋酸にて除蛋白した 5 % 食塩抽出液にキサントヒドロールを加えて沈澱を作り、この窒素を測定して尿素態窒素を定量せるに、生皮に対し 0.3~0.4 % が得られた。なお、揮発性塩基窒素は生皮中 0.08~0.16 % 存在していた。

B ミューシン

前記の如く、食塩水にて抽出した残渣を半飽和の水酸化カルシウム溶液 400 cc にて抽出し抽出液の一部にて全窒素を測定し、他の一部を醋酸にて中和、濾過し、その濾液の窒素を測定し、前者と後者との差をミューシン態窒素とした。このような抽出を 3 回行くと、ミューシン態窒素の抽出は殆んど完了した。3 回の抽出の合計の値を表記すると第 11 表の如くである。

第 11 表 ヨキリザメ皮のミューシン態窒素含有量

Table 11. Content of mucine N in the skin of great blue shark.

皮の種類 Kinds of skins	ミューシン態窒素 Mucine-N	
	生皮に対する % % of green skin	脱鱗無水物に対する % % of dry skin leaved out placoid scales
頭 皮 Head skin	0.05 (0.34)	0.35 (2.35)
背 皮 Dorsal skin	0.04 (0.28)	0.27 (1.93)
尾 皮 Tail skin	0.05 (0.34)	0.35 (2.35)
腹 皮 Ventral skin	0.06 (0.41)	0.41 (2.83)

() の数値はミューシン量 (N×6.89)

Figures in parenthese show mucine content (N×6.89).

表記の如く、前記 4 部分とも大約同様で、生皮に対し、0.28~0.41 %, 脱鱗無水物に対し、1.9~2.8 % のミューシンが含有されている。牛皮のミューシン含有量は 0.13~0.26 %¹⁹⁾ で、これに比しサメ皮のミューシン含有量は大である。上記の結果から、サメ皮は牛皮に比し夾雑蛋白質 (アルブミン等の) が多く、また尿素のような特殊のものを含み、製革、保蔵に際し特に注意すべき点があると思われるが、これについては後刻 (129 頁及び第 7 章参照) 考察する予定である。

2. サメ皮のエラスチン含有量

エラスチンは革に強靱性を与えるもので、皮の蛋白質の中でコラーゲンに次いで有用なものと一般に考えられている。然し、その含有量が非常に少いという理由から、その有用性に対して反対する人もある。一般に魚皮は、獣皮よりもエラスチンを多量に含有しているといわれているが、サメ皮のエラスチン含有量については山田¹⁾ の報告 (アオザメ皮のエラスチン態窒素 0.3~1.44 %) があるのみである。

著者等はヨシキリザメ皮及びアオザメ皮の数試料について、背皮及び腹皮のエラスチン含有量を檢した。分析は MARRIOTT³⁹⁾ の方法に準拠して行つた。即ち、比較的多量 (100~300 g) の生皮を 5~10 倍量の 5 % 醋酸溶液とともに数時間煮沸し、次に、不溶性部分を新しい醋酸溶液に移し、この際皮から剝離した鱗は、この不溶性部分 (エラスチン) から取りのぞいた。再び煮沸し、上記のように処理する。このような操作を 4~5 回行つた後、抽出残渣を室温にて 5 % 硫化ソーダ溶液にて処理し、次に水にて充分洗い、アルコールにて脱水し、エーテルにて処理し、乾燥、秤量し、これをもつてエラスチン量とした。得た結果は第 12 表の如くである。

次に、前記の如くアルブミン・グロブリンを抽出定量した残渣を 5 % 醋酸 300 cc にて 3 回熱抽出し、この熱抽出残渣を水洗し、この窒素量を定量し、エラスチン態窒素を求めた。得た結果は第 13 表の如くである。

第 12, 13 表に示したように、サメ皮のエラスチン含有量は、生皮に対し 0.04~0.41 %, 脱鱗無水物に対しては 0.34~3.28 % にて、McLAUGHLIN¹⁸⁾ 等の分析結果による牛皮の真皮のエラス

第 12 表 サメ皮のエラスチン含有量
Table 12. Elastin content in shark skin.

皮の種類 Kinds of skins	背皮のエラスチン量 Elastin content in shark skin		腹皮のエラスチン量 Elastin content in ventral skin	
	生皮に対する% % of green skin	脱鱗無水物に対する% % of dry skin leaved out scales	生皮に対する% % of green skin	脱鱗無水物に対する% % of dry skin leaved out scales
ヨシキリザメ皮 Skin of great blue shark*	0.10	0.69	0.23	1.58
	0.08	0.55	0.39	2.44
	0.09	0.62	0.13	0.90
	0.09	0.62	0.20	1.38
アオザメ皮 Skin of blue shark**	0.29	2.33	0.16	1.28
	0.23	1.84	0.27	2.16
	0.41	3.28	0.16	1.28

* この試料の水分量; 75~80 %

** " ; 70~75 %

* Water content in the skin of great blue shark; 75~80%.

** " blue shark; 70~75%.

第 13 表 ヨシキリザメ皮のエラスチン窒素含有量
Table 13. Content of elastin-N in the skin of great blue shark.

皮の種類 Kinds of skins	エラスチン窒素 Elastin-N	
	生皮に対する% % of green skin	脱鱗無水物に対する% % of dry skin leaved out scales
頭 皮 Head skin	0.013 (0.08)	0.09 (0.54)
背 皮 Dorsal skin	0.007 (0.04)	0.05 (0.34)
尾 皮 Tail skin	0.013 (0.08)	0.08 (0.45)
腹 皮 Ventral skin	0.034 (0.20)	0.23 (1.37)

() の数値はエラスチン量 (N×5.95)

Figures in parentheses show the elastin content (N×5.95).

チン含有量 0.05~0.87 % (無脂肪無水物に対し) よりも多い。なお、ヨシキリザメ皮においては、背皮は腹皮に比しエラスチン含有量が少いが、アオザメ皮にては背皮と腹皮との間に余り差異がなく、両者共ヨシキリザメ皮の腹皮と大約同程度である。

このように、ヨシキリザメの背皮のエラスチン含有量が、その腹皮やアオザメの背、腹皮のそれより少いという結果は、2—Ⅲに記載したエラスチン繊維の分布状態から考えてもありそうなことである。即ち、ヨシキリザメの背皮は、後3者よりも遙に厚いものであるが、そのエラスチン繊維は、ごく上層のみに遍在する。然るに、他の3者にはかなり広くエラスチン繊維が分布している。従つて、ヨシキリザメの背皮が他の3者よりもエラスチン含有量が少いという結果になつたのである。

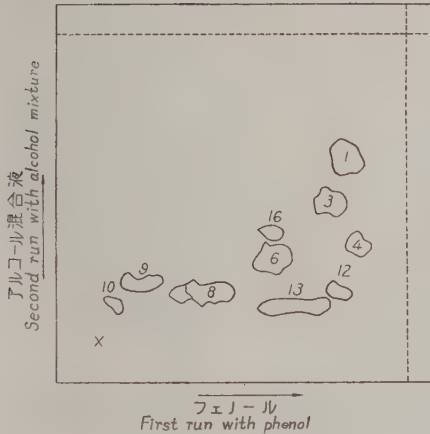
サメ皮エラスチンのアミノ酸組成

前記のように、生皮を醋酸にて抽出してコラーゲンを除去し、硫化ソーダにてケラチンを除去したエラスチンの1試料(アオザメ皮)を硫酸にて加水分解し、バリタにて中和し、この加水分解生成物のアミノ酸をペーパークロマトグラフィーにて検した(方法の詳細は 126 頁を参照)。得た展開図は第 14 図の如くである。なお、このエラスチンの全窒素量は 16.8 % である。

3. サメ皮のコラーゲン含有量

ヨシキリザメ皮の頭皮及び尾皮について、コラーゲンを定量した。その分析方法は第 13 図の如く、アルブミン・グロブリン区、ミューシン等を抽出した残渣を 5~10 倍量の 5 % 醋酸液にて数回熱抽出(抽出時間合計 25~30 時間)、その抽出液を合して、これの窒素量を測定してコラーゲン窒素となし、これに 5.62 を乗じてコラーゲン量とした。得た結果は第 14 表の如くである。

表記の如く、ヨシキリザメ生皮はコラーゲンを 13 % 程度含有ののみで、牛皮の 31~33 % に



第 14 図 サメ皮エラスチンの加水分解物の二次元ペーパークロマトグラム

一次の展開にはフェノール(0.1% アンモニア溶液にて飽和)、二次の展開にはブタノール、エタノール、及び水(4:5:1.5)の混合液を用いた。×, 原点; …, 溶媒の到達した前端; 第 14~16 図中の数字はおのこの次のアミノ酸を表わす。1, ロイシン; 2, フェニールアラニン; 3, バリン; 4, プロリン; 5, オキシプロリン; 6, アラニン; 7, スレオニン; 8, グリシン; 9, グルタミン酸; 10, アスパラギン酸; 11~13, ディアミノ酸

Fig. 14. Two-dimensional chromatogram of hydrolyzate of shark skin-elastin.

First run with phenol (Saturated with 0.1% NH_4OH solution;) second run with the mixture of butanol, ethanol and water (4:5:1.5). ×, hydrolyzate was put on here; …, solvent ascended to here. Numerals in Figs. 14 to 16 denote as follows; 1, leucine, 2, phenylalanine; 3, valine; 4, proline; 5, hydroxyproline; 6, alanine; 7, threonine, 8, glycine; 9, glutamic acid; 10, aspartic acid; 11~13, di-amino acid.

第 14 表 ヨシキリザメ皮のコラーゲン窒素含有量

Table 14 Content of collagen-N in the skin of great blue shark.

皮の種類 Kinds of skins	コラーゲン窒素量 Collagen-N	
	生皮に対する% % of green skin	脱鱗無水物に対する% % of dry skin leaved out scales
頭皮 Head skin	2.39 (13.1)	16.1 (90.7)
尾皮 Tail skin	2.26 (12.7)	15.6 (87.9)

() の数値はコラーゲン量 ($\text{N} \times 5.62$)

Figures in parentheses show the collagen content ($\text{N} \times 5.62$).

比し遙かに少いが、これはヨシキリザメ皮の水分含有量の多いということに主として原因し、また鱗が比較的多量に附着しているということ及び夾雑蛋白質が牛皮よりも多いということ等も原因するものと考えられる。従つて、サメ皮は牛皮に比してゼラチンの収量が悪く、この点ゼラチン原料として不利である。

4. サメ皮コラーゲンのアミノ酸組成

牛皮コラーゲンのアミノ酸組成については詳細な研究が行われ、DAKIN⁴⁰⁾、BRAYBROOKS⁴¹⁾等により牛皮ゼラチンのアミノ酸組成が報告され、なお、最近 CHIBNALL³⁹⁾ 及び BOWES, KENTEN³¹⁾ は牛皮コラーゲンのアミノ酸組成について報告している。魚皮ゼラチンのアミノ酸組成については久しい以前に奥田³⁷⁾が一結果を報告し、STIASNY³⁸⁾ が VAN SLYKE 法による一分析結果を報告しているが、これらの結果からは、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの間にアミノ酸組成に差異がありそうに思われぬ。最近 NEUMAN⁴²⁾ 等がタラ皮コラーゲンについてアミノ酸組成を調べ、タラ皮コラーゲンと牛皮コラーゲンとにて、二、三のアミノ酸の含有量に差異のあることを見ている。

魚皮と獣皮との性質の差異がその含有するコラーゲンに関係する¹⁶⁾といわれているが、これが事実であるならば、両者コラーゲンのアミノ酸組成に差異がありそうに思われる。著者等はこの点を確かめたいと考えて本実験を行った。

A VAN SLYKE 法による分析

先ず、VAN SLYKE 法にてヨシキリザメ皮コラーゲンのアミノ酸組成を検した。コラーゲンの調製法は次の如くである。サメ皮から鱗の附着した上層と肉質部に近い下層とを切り取り、中層を 1% 水酸化カルシウム懸濁液中に 2 日間浸漬し、流水中にて水洗後、1% 硫酸アンモニウム溶液にて残存する石灰分を除去し、再び水洗した。このようにアルブミン等を除去した皮を 0.2% の Oropen 溶液(脾臓酵素製剤)に 30°C にて 1 日間浸漬し、エラスチンを除去し、サメ皮コラーゲ

ンを調製した。

上記の如く調製したサメ皮コラーゲンの試料及び兎皮コラーゲン（調製法はサメ皮と大約同様）のアミノ酸組成を VAN SLYKE 法にて分析した。その結果は第 15 表の如くである。

第 15 表 コラーゲンのアミノ酸組成（各窒素量の全窒素に対する%）

Table 15. Analysis of collagen (N as of protein-N).

試料の種類 Kinds of samples	サメ皮コラーゲン Shark skin-collagen		兎皮コラーゲン Rabbit skin-collagen	牛皮ゼラチン Cattle hide-gelatin*	牛皮コラーゲン Cattle hide-collagen**
	試料 1 Sample-1	試料 2 Sample-2			
アミノ酸組成 Kinds of nitrogen					
アンモニア窒素 Ammonia-N	3.47	2.72	3.64	2.90	
ヒューミン窒素 Humin-N	0.48	0.63	0.22	0.59	
モノアミノ酸のアミノ窒素 Amino-N in mono-amino acid	55.9	54.6	54.6	56.84	
モノアミノ酸の非アミノ窒素 Non-amino-N in mono-amino acid	14.1	14.7	16.1	15.63	
アルギニン窒素 Arginine-N	16.1	15.7	15.4	13.9	15.3
ヒスチジン窒素 Hystidine-N	2.8	2.1	2.9	2.1	1.2
リジン窒素 Lysine-N	6.2	7.2	8.2	7.97	5.9

* STIASNY の分析結果
After STIASNY

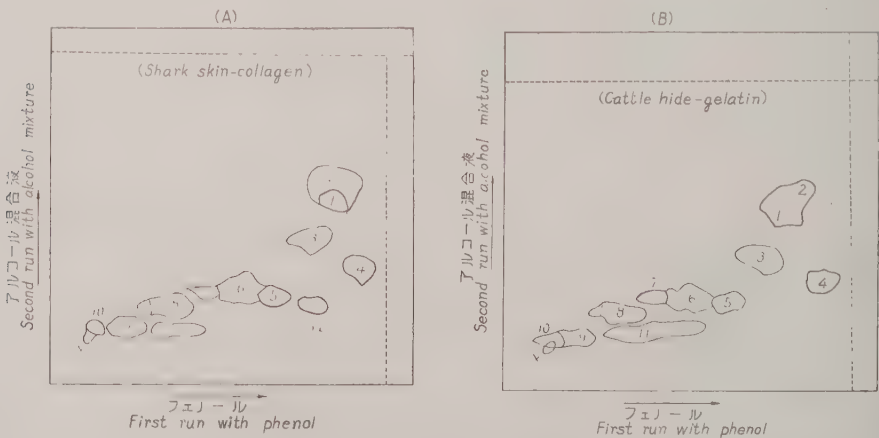
** BOWES 等の分析結果
After BOWES et al.

表記の如く、著者等の分析したサメ皮コラーゲンと兎皮コラーゲンとの間には、アミノ酸組成に殆んど差異が認められず、また、これらの結果は、STIASNY の牛皮ゼラチンについての結果及び BOWES 等の牛皮コラーゲンのディアミノ酸についての結果と大約一致している。従つて、本実験結果からサメ皮コラーゲンのアミノ酸組成は、牛皮コラーゲンのそれと殆んど差異が認められず、ディアミノ酸の種類及び含有量は大約同様のようである。

B ペーパークロマトグラフィーによる分析

次に、サメ皮コラーゲンのモノアミノ酸の種類を牛皮コラーゲンのそれと比較したいと考え、ペーパークロマトグラフィーにて定性的試験を行つた。

精製したサメ皮の真皮を 33 % 硫酸にて 24 時間加水分解し、バリタにて中和し、濾過、濃縮し、



第 15 図 サメ皮コラーゲン及び牛皮ゼラチンの加水分解物の二次元ペーパークロマトグラム
×, 原点; , 溶媒の前端

Fig 15. Two-dimensional chromatogram of shark skin-collagen and cattle hide-gelatin.
×, hydrolyzate was put on here; , solvent ascended up to here.

これを用いてペーパークロマトグラフィーにて展開図を作り、アミノ酸の種類を検した。一次の展開にはフェノール (0.1% アンモニア溶液にて飽和)、二次にはブタノール、エタノール、水の混合液 (4:5:1, 5) を用いた。発色には 0.2% ニシトリンのブタノール溶液を用いた。得た展開図を模写すると第 15 図の如くである。

著者等の実験の不手際のため、ディアミノ酸は不明瞭であつたが、モノアミノ酸の結果は、成田⁴⁴⁾及び石井 (1950) が牛皮ゼラチンについて報告したものと殆んど同様である。即ち、両氏の場合と同様、著者等の場合にも、ロイシン、バリン、アラニン、グリシン、スレオニン、プロリン、オキシプロリン等が明らかに認められた。セリン、フェニールアラニンの存在はやく不明瞭であつた。なお、著者等も牛皮ゼラチンについてアミノ酸の展開図 (第 15 図, B) を作つたが、成田等の牛皮ゼラチンの結果及び著者等のサメ皮コラーゲンの結果と大約同様であつた。

前 2 実験の結果、即ち VAN SLYKE 法による窒素の分布及びペーパークロマトグラフィーによるアミノ酸の種類からは、サメ皮コラーゲンと牛皮コラーゲンとの間に殆んど差異を認めることが出来なかつた。

C サメ皮コラーゲンの熱水易溶性部分と難溶性部分とのアミノ酸の種類の比較

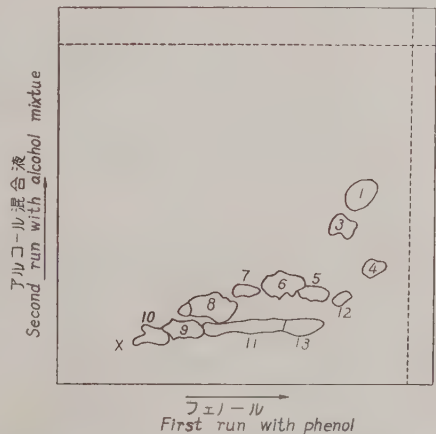
絹糸蛋白のフィブロインは、その非結晶部分と結晶部分とにてアミノ酸組成を異にし、フィブロインを hypobromite にて溶解すると、非結晶部分のみが溶解するとのことである⁴⁵⁾。コラーゲンを熱水にて処理すると、その一部は比較的低温にて溶出されるが、一方高温にて初めて溶出されるものもある。これらの間にフィブロインの場合のようにアミノ酸組成に差異があるか否かを検し、上記のように同一コラーゲン中に熱水に対し易溶性な部分と、難溶性な部分とがある理由を調べ、それを手掛りとして、魚皮と獣皮との熱水に対する溶解性の異なる原因を知りたいと考えた。

サメ皮コラーゲンを 20 倍量の水とともに 63°C にて 4 時間加熱し、この抽出液を濃縮乾固し、約 10 倍量の 33% 硫酸とともにアンブールに密封し、これを 120~130°C の油浴中にて 24 時間加熱し、中和後、これについて前同様にペーパークロマトグラフィーにてアミノ酸を検した。得た展開図は第 16 図の如くである。

上記のような条件にて低温抽出される易溶性部分はごく少量であるので、難溶性部分は皮コラーゲン全体と大差ないものと考え、低温抽出部のアミノ酸の種類 (第 16 図) を皮コラーゲン全体のアミノ酸の種類 (第 15 図 A) と比較した。

これら両図によると、両者アミノ酸の種類には差異を認めることは出来ない。従つて、コラーゲンの熱水に対する溶解度の難易とその化学的組成との関係、又熱水に対する溶解性の異なる魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの性質の差異について説明する何等の手掛りも得られなかつた。

著者等は魚皮コラーゲンが牛皮コラーゲンに比して、その耐熱性が低いこと、原料魚の種類にてその耐熱性が種々様々であること、そして、耐熱性の特に低いタラ皮コラーゲンが牛皮コラーゲンよりもハイドロオキシプロリン含有量が少いという NUEMAN 等⁴²⁾の結果等に注目して、耐熱性の種々異なる魚皮コラーゲンについてハイドロオキシプロリン含有量を調べた。この結果については、魚皮の耐熱性 (第 6 章) について説明した後述述べたいと思う。



第 16 図 サメ皮コラーゲンを低温度 (63°C) にて抽出 (3 時間) することによつて得られたゼラチンの加水分解物の二次元ペーパークロマトグラム。x, 原点; ..., 溶媒の前端

Fig. 16. Two-dimensional chromatogram of hydrolyzate of shark skin-collagen at low temperature (63°C. for 3 hrs.). x, hydrolyzate was put on here; ..., solvent ascended up to here.

5. サメ皮に附着する鱗の割合

著者等はサメ皮の成分含有量を検する際には常に鱗の附いたまゝの皮を用いた。従つて、著者等の得た結果を直ちに牛皮等の結果と比較することは出来ないが、これ等の結果から一応ながら牛皮等と比較出来るような数値を得たいと考え、サメ皮の鱗の附着量を検し、この量を考慮して、前記分析結果から牛皮等の結果と比較しようと思われる数値を算出した。

鱗の附着量を測るために皮から直接これをはがし取つて秤量するというようなことは不可能であるので、著者等は皮の灰分量を基礎として、サメ皮無水物の灰分量から鱗の附着量を換算した。

第 16 表 サメ皮の灰分及び楯鱗の附着量 (無水物に対する%)
Table 16. Percentages of ash and placoid scale to dry shark skin.

サメの種類 Species of sharks	灰分含有量 Percentage of ash of dry matter			楯鱗の附着量 Percentage of placoid scale to dry matter
		試料 1 Sample 1	試料 2 Sample 2	試料 1 Sample 1
ヨシキリザメ Great blue shark <i>Glyphis glaucus</i>	頭皮 Head	15.2	22.0	試料 1 Sample 129
	背皮 Dorsal	15.9	17.6	
	尾皮 Tail	13.3	16.7	試料 2 Sample 226
	腹皮 Ventral	15.7	17.7	
モーカザメ Solmon shark <i>Lamna cornubica</i>		19.2	20.4	32
メジロザメ Ground shark <i>Carcharhinus gangeticus</i>		16.8	17.8	28
アオザメ Blue shark <i>Isurus glaucus</i>		9.4	8.8	15
アブラツノザメ Dogfish <i>Squalus acanthias</i>		22.3	22.0	36
アイザメ Deep sea shark <i>Dakatius atromarginaus</i>		42.8	43.6 44.8	72

即ち、サメ皮の無水物中灰分量は、第 16 表の如くであるが、真皮の上層部とともに鱗をすき取つたサメ皮の真皮層の灰分(無水物中)は、僅かに 0.94 % であり、一方、著者等がユメザメの皮の上層部の無水物の灰分を数多くの試料について分析した結果は、 $60.85 \pm 0.85\%$ である。従つて、第 16 表に表記した灰分量は、殆んどすべて鱗の無機物に由来するものといえる。かくして、楯鱗の灰分量及びサメ皮(鱗つき)の灰分量からサメ皮の鱗の附着量を換算すると第 16 表の如くなる。

表記の如く、アイザメ皮の如きは無水物の 72 % もが鱗であり、著者等が実験に主として用いて、いるヨシキリザメ皮にも 30 % に近い鱗が存在している。これら附着量を考慮して、各成分含有量を計算したものが第 10~14 表に「脱鱗無水物に対する%」としてしめたもので、これらは牛皮の「真皮の無脂肪無水物に対する%」と一応対照しうるものである。なお、3—I に記載した「サメ皮の水分について」の結果は、鱗つきの皮についての結果であり、鱗の水分と真皮の水分とに差異のあることが考えられるので、サメ皮の真皮の水分を牛皮等の水分と対比する際には、鱗の附着量を考慮する必要がある。サメ鱗の水分量が不明であるので、鱗の附着したサメ皮の水分からサメ真皮の水分を換算することは不可能であるが、今仮りに、鱗の水分量を衡(水分量 10 % 以下*)と硬骨(水分量 30 % **)のそれらの中間程度、即ち約 20 % と考え、鱗が約 30 % (頭皮に対し)附着しているヨシキリザメ皮について真皮の水分量を計算すると、鱗つき皮にて水分量が 80 % であると、真皮の水分量は 84.9 % にもなる。

* 大谷武夫：“魚類の化学”，408 頁より
** マグロ背骨についての著者等の分析結果

3—Ⅲ 考 察

本章において述べた諸結果について実用上の意義を考察すると、次のようなことがいえると考えられる。

通常製革の予備作業において行われるように鈍刀にて肉をこすり取り、鱗のついたまゝの皮にてもサメ皮は、前記のように 70~80 % の水分を有していた。このように多量の水分を有するということは、普通製革に用いられる動物皮には見られないことであり、このことは、サメ皮の製革作業上注意すべきで、特に、生皮を保蔵する際に考慮すべきである。

サメ皮は乾皮とすることの困難なものといわれているが、その原因は次のように考えられる。即ち、サメ皮は耐熱性が比較的弱いもので、速やかに乾燥しようとして乾燥温度を上げると、皮質が変化する憂が生じる。従つて、乾燥するには、日蔭にて通風乾燥等を行うのがよいと考えられるが、このような方法にて徐々に水分を乾燥すると、サメ皮は多量の水分を有しているから、充分に水分がのぞかれる以前に細菌の汚染を蒙る憂がある。このような二つの相対する性質のために、サメ皮を乾皮とすることが困難であると考えられる。また、塩蔵する際には、その水分量が多いため牛皮に比して多量の食塩が必要であり、その塩蔵方法及び水切を目的とする塩皮の積上方法等も、牛皮等とは別個の方法が行われる必要があると考えられる。ヨシキリザメ皮は特に多量の水分を有しているから、これを塩蔵するには食塩を多量に用い、また、その背部は頭部及び腹部よりも水分が多いから、この部分には一層多量に撒塩すべきである。

サメ皮を 2.5 kg/cm^2 程度に圧搾すると、含有水分の約半量を圧出除去することが出来るから、このように予め水分の一部を圧出除去した後に塩蔵するのがよいように思われる。なお、水分の少ないものほど腐敗しがたいという一般論から考えると、出来るだけ皮を圧搾し、出来るだけ多量の水分を除去するのがよいと考えられるが、前記の如く、サメ皮の水分は組織の異つた場所に別れて存在し、これらが圧力の高低に従つて圧出されるようであり、また、このように組織の異つた場所にある水が皮の腐敗という現象に対し、おのおの異つた性質を現わすようにも思われるので、この点を考慮して、圧搾脱水するのがよいのではなからうか。この点については後述(7—Ⅱ)する。サメ皮のコラーゲン含有量(生皮に対し 12.7~13.1 %)は、皮の水分含有量の多いこと、及び皮に多量の鱗の附着していること等のため、牛皮のコラーゲン含有量(生皮に対し 31~33 %)に比して非常に少い。このことは、サメ皮をゼラチン原料とする際、その収量という点から特に不利を生じる。

グロブリン、アルブミン、ミューシン等の夾雑蛋白質は、牛皮と大略同程度、あるいはそれ以上存在しているから、これらを除去する目的にて行われる石灰漬操作においては、牛皮と同程度、あるいはそれ以上充分に行う必要がありそうに思われる。然し、後記(4—Ⅱ)するように、サメ皮は石灰漬中に牛皮よりも変性しやすいようであるから、石灰漬の処理条件を牛皮の場合とは別個にする必要がある。たとえば、比較的低濃度の石灰液を再三更新して用い、また比較的低温度にて処理し、出来るだけサメ皮コラーゲンの変性を阻止しながら夾雑蛋白を除去するようサメ皮の石灰漬を行うべきである。

第 4 章 魚皮の耐熱性

コラーゲンを水中にて加熱すると、収縮することが古くから知られているが、近頃の高分子化学的考えによると、コラーゲンが水中にて熱収縮するのは、水和したコラーゲンの糸状分子の集合体が、その中で特に分子の規則正しく配向されている部分（結晶様部分）が、融解されることに多分原因するのであろうといわれ^{46) 47)}、また、この糸状分子の集合体が加熱されると分子の配向が乱れ、おのおのの分子も屈折したところの構造（高温にて安定なもの）に変化するためであろうとも考えられている⁴⁸⁾。

また、コラーゲンが加熱されると、その polypeptide 鎖（コラーゲン分子）の間に存在して、その集合体を支える側鎖結合が切れて、この集合体が破壊するのであつて、このように加熱によつて切れる側鎖結合は水素結合であらうといわれている⁴⁹⁾。魚皮は牛皮よりも低温度にて熱収縮するが GUSTAVSON¹⁴⁾ はこの理由として、牛皮コラーゲンにおいては、その polypeptide 鎖に存在する peptide 結合が、隣接する polypeptide 鎖の peptide 結合との間に水素結合を形成して、その集合体の構造を強化しているが、魚皮コラーゲンの peptide 結合は、前者のように多くの水素結合を作らず、従つて、その集合体の構造が不安定であるといつている。

このように、皮が熱収縮し始める温度の高低は、皮を構成するコラーゲンの polypeptide 鎖の間の側鎖結合の数及び性質に関係するようである。而して、GUSTAVSON によると、この側鎖結合は、その皮の厚さ、部表に対する割合、部裏に対する割合等に影響するものもある。従つて、もしも GUSTAVSON のいうことが事実であるならば、皮の熱収縮温度*（以下 T_s と略記する）の高低は製革作業における皮の取扱ひ方法について重要な指示を与えるものと考えられる。即ち、保蔵、石灰漬、戻し処理、鞣製等の作業方法は、その皮の T_s を参照して処理するのがよいと思われる。また、石炭酸、苛性碱、苛性ソーダ、大谷酸等の実験結果を参照して考えると、 T_s の高い皮ほどそれから作つたゼラチンの性質が良好（ゲル化温度が高く、ゼリー強度が大）である。従つて、皮の T_s の高低は、その皮のゼラチン原料としての適否をしめすものと考えられる。

種々の獣皮の T_s が多くの人々^{50) 51) 52)} によつて測定され、60~68°C の値が報告されている。魚皮の T_s については GUSTAVSON¹⁴⁾ はマダラ皮及びウナギ皮の T_s がおのおの 40~45°C 及び 58°C であると報告している。

さて一方、前記のように、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの差異が、それらの集合体に存在する側鎖結合の差によるということが事実であるならば、両種コラーゲンの polypeptid 鎖を構成するアミノ酸の種類、含量、あるいはその配列順序等に何等かの差異がありそうに思われる。最近迄この点について手掛りになりそうな結果は得られていなかった。然るに、最近 NEUMAN⁴²⁾ がタラ皮コラーゲンと牛皮コラーゲンとの二、三のアミノ酸を分析した結果によると、ハイドロキシプロリンの含有量が後者に前者よりも遙かに多いとのことである。このことを T_s の種々異なる数多くの魚皮コラーゲンについて確めるならば、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの性質の差異を説明する手掛りが得られそうに思われる。

かくして、著者等は多くの種類の魚皮コラーゲンについてその T_s を測定し、魚皮の製革（及び製膠）方法に対し何等かの指針をうるとともに、これら魚皮コラーゲンのハイドロキシプロリン（及び酸性アミノ酸）含有量を分析し、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの性質の差異を知る手掛りを得たいと考えた。

4-1 皮を水中にて加熱する際の収縮

皮革の耐熱性を問題にする場合、一般には前記の T_s 、即ち、これらを水中にて加熱し、熱収縮

* 一般に皮を水中に浸漬し、次第に水温を上昇させ、皮が収縮し始めた時の温度をもつてその皮の耐熱性を表示し、この温度をその皮の熱収縮温度と称している。この温度については後に詳しく記載する。

の生じる際の温度を測定しているが、製革及びゼラチン製造作業においては、 T_c を知ると同時に T_c 以下のある一定温度に加熱した際にどのようなことになるかということを知ることも重要であると思われる。

かくして、先ず著者等は T_c 以下の一定温度に比較的長時間サメ皮を加熱し、その際の皮の収縮（あるいは伸張）状態をやゝ詳細に調べた。なお、水中にて加熱するとともに実際の製革作業における皮の熱に対する安定ということを考え、食塩水における熱収縮状態についても調べた。

熱収縮測定装置

皮革の耐熱性を検するには、皮革を水中に下けて加熱し、皮革の収縮し始めた時の温度を知る方法、またはある温度に加熱し、その形状の変化の有無を検してこれを知る方法等があるが、熱収縮温度、あるいは収縮現象を詳細に知るために、特にある種の装置が考案されている。

THEIS⁵³⁾ 等はアルデハイド鞣しの完否を検する目的で、革の T_c を検し、その際使用した測定装置を報告している。又 MILL⁵⁴⁾ は optical lever 式と称する装置を用いているが、未発表なのでその詳細を知ることは出来ない。なお、最近菅野⁵⁵⁾ は槓杆を応用した装置を発表している。

著者等も皮の熱収縮状態を詳細に検する目的で一測定装置を考案したが、これは optical lever 式で、多分 MILL のものに似たものと思われる。著者等の装置は第 17 図の如くである。

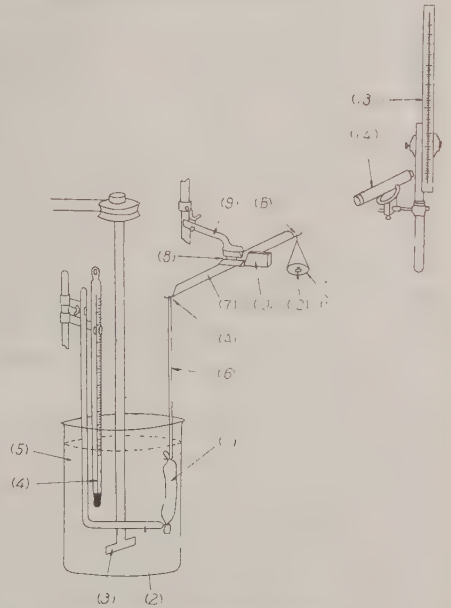
測定を行う際には、先ず、細長く切った皮の一端を (6) の固定棒の下端に結着し、この固定棒の上端を槓杆の一端に懸垂し、槓杆の他端に懸垂した分銅皿に分銅をのせて槓杆を水平にする。次に、試験用皮の他端を (2) の固定棒に結着させる。皮の両結着点の間の距離は 4~10 cm で、一連の試験にては一定の長さのものをを用い、多くの場合 4 cm で行った。(2) を上下させて再び槓杆を水平となした後、分銅皿に更に一定量の分銅を添加する。次に固定棒に結着した試料片を水槽に浸漬し、水槽の水を攪拌しつつバーナーにて加熱、あるいはこの水槽を更に恒温槽に浸漬して加熱する。

加熱により生ずる試料片の伸縮は、固定棒 (6)、槓杆、鏡と順次に変化を伝達し、鏡面に投影するスケールの目盛に変化が生じる。もしも、槓杆の一端と鏡面との距離に比して鏡面とスケールとの距離を大にすると、試験片の僅少の伸縮をも容易に測定しうるはずである。著者等の場合にはこの比は大約 1:10 である。

鏡面に投影するスケールの目盛の変化を望遠鏡 (14) にて観測し、一方同時に水温を読みとつた。

測定用試料

測定に用いた皮は、予め水洗し、サメ皮のように比較的厚いものはその表面を切りとつて用いた。この際夾雑蛋白質の影響も考えられるが、これらは比較的少ないものであり、また元々コラーゲンが著しく収縮するものであるから、これら夾雑蛋白質はのぞかなかつた。なお、これら夾雑蛋白質を除去するための処理は魚皮コラーゲンを変性させる憂いも考えられたので、夾雑蛋白質の除去処理は行わなかつ



第 17 図 皮革熱収縮測定装置

1, 試料片, 長さ 4 cm, 巾 1 cm; 2 及び 6, 固定棒, 2 はその上端をスタンドに固定する。6 は槓杆 (7) の一端 (A) に懸垂させる; 3, 攪拌機; 4, 温度計; 5, 水槽; 7, 槓杆…中心部を糸 (8) にて腕木 (9) に連結し吊下ぐ; 10, 鏡…槓杆の中心部に直角に固定する; 11, 分銅皿; 12, 分銅; 13, スケール; 14, 望遠鏡

Fig. 17. Apparatus for measurement of hydrothermal shrinkage of skin and leather.

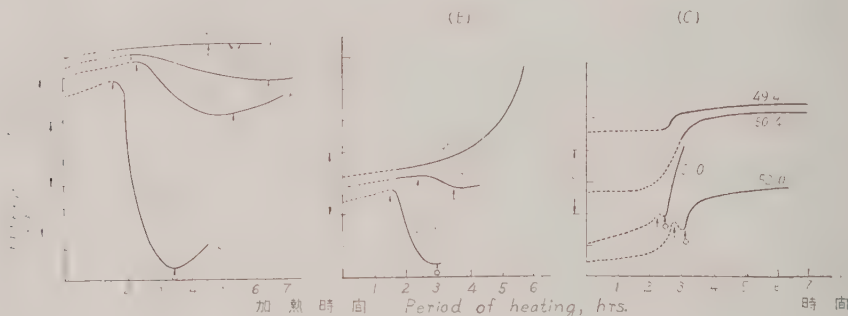
1, sample, length 4 cm., width about 1 cm; 2 and 6, sample-holders, the top of 2 is fixed with a support and that of 6 hung with the tail-end (A) of lever (7); 3, stirrer; 4, thermometer; 5, bath; 7, lever, hung at the center with fibres (8) from the arm (9); 10, mirror, which is fixed at right angles on the center of lever; 11, plate; 12, weight; 13, scale; 14, small telescope.

た。最近、GUSTAVSON⁵⁶⁾が魚皮を精製し、コラーゲンとなして、これについて T_c を測定しているが、これらの値は、著者等が上記の如く、単に水洗したのみの同種の魚皮について得られた結果と殆んど同様である。

なお、熱収縮を皮の単繊維について測定している人々⁴⁶⁾⁴⁷⁾もある。それによると皮の切片について行うよりもコラーゲンの性質を知る上に有利と思うが、著者等の装置にてはその不備のためか、小型魚(アジ、イワシ)皮程度の薄いものでも、ある場合には測定が不可能であつたので、単繊維については試みなかつた。

1. 皮を一定温度の水に浸漬した際の収縮

試料はヨシキリザメ皮の表面を剥離したものをを用い、これを測定装置に取りつけ、水槽に浸し、この水槽を更に恒温槽に浸漬し、一定温度に加熱し、その収縮温度を測定した。得た結果は第18図の如くである。



第 18 図 サメ皮を水中にて加熱した際の収縮及び伸長

↑, 収縮開始 ; る, 収縮最大 ; …, 一定加熱温度への到達過程 ; —, 一定加熱温度における伸縮 ; 図中の数字は加熱温度

Fig. 18. Shrinkage and elongation of shark skin heated in water.

↑, shrinkage arises ; る, shrinkage is maximum ; …, behaviour until a heating temperature is reached ; —, behaviour when temperature is constant ; numerals in Fig. denote the degree of heating temperature (°C.).

なお、本実験は 1940 年に行い、1943 年に印刷発表したものであるが、1947 年に PANKURST⁵⁸⁾が同様の実験結果を報告している。

これら A, B 及び C の 3 種の結果は、おのおの異つた魚体から取つた試料についてのものであるが、その傾向を異にする点が多く見られる。

A 図の試料においては、曲線 a に見る如く、皮を次第に加熱し、50.0°C にて温度の上昇を停止させたところ(これ迄の皮の長さの変化は図中の……)、これと同時に皮は急激に収縮した(これ以後の皮の長さの変化は図中の—)。その後 2 時間程たつて皮は伸張した。同一試料を 49.5°C (曲線 b)、49.1°C (曲線 c) あるいは 48.0°C (曲線 d) 迄加熱し、各温度にて温度の上昇を停止させると、皮は収縮をあらわさないが、更に同一温度にて加熱を継続すると、皮は収縮現象をあらわした。

このように比較的低温度にて皮が収縮現象をあらわすために必要な加熱時間は、温度の低下とともに著しく増大する。なお、皮の収縮する割合は、加熱温度の低下とともに急激に減少し、48°C にては収縮するが、その割合はごく僅かである。また皮はすべての場合に収縮後伸張した。

B 図の試料は、48.8°C にて急激な収縮を起し、その収縮程度は、A 図の 50.0°C の場合に比し僅少である。C 図の試料においては、49.4~52.0°C の測定温度にてすべて収縮が明瞭でなく、加熱過程中殆んど伸張するようであつた。

このように収縮現象、従つて、 T_c に差異があらわれるのは、皮の鮮度に原因するのではなからうか。この点については後(4—II, 135 頁)に記載する。なお本実験にては観測の必要上、測定装置の横杆 B 端に多少加重(5~10 g)し、試料片を緊張させたが、このことが第 18 図 B, C のよう

な結果のあらわれた一つの原因と考えられる。 T_s の測定にはごく僅かに加重するのみでできるだけ試料を緊張させなかつた。

本実験結果に見られるように、 T_s 以下にても長時間加熱すると収縮するのであるから、 T_s というものは、皮の熱に対する一性質をあらわすものではあるが、決して皮の熱に対する安全限界をあらわすものではないといえるであろう。

2. 生皮を一定温度の食塩水に浸漬した際の収縮

サメ皮を日乾する場合、あるいは鯨皮の脱脂の予備作業として行われる熱風乾燥の場合にては、その皮の耐熱性を高めることが望ましい。皮を鞣剤にて処理すれば、耐熱性が向上するが、一度皮質と作用した鞣剤に水洗等によつて除去することが出来ず、無理に行えば皮質を損傷する。上記のような製革における予備的処理に、鞣剤を用いることは好ましくないことである。従つて、上記のような作業において皮の耐熱性を向上させるものは、その際、一応皮の耐熱性を高めても、水洗等により簡単に除去されるものでなければならぬ。KÜNTZEL⁵⁹⁾、GUSTAVSON⁶⁰⁾等は滲酸皮に食塩が共存すると、僅かではあるが滲酸皮の耐熱性が向上することを見ている。従つて、上記の目的が食塩を用いることによつて達せられそうに考えられる。

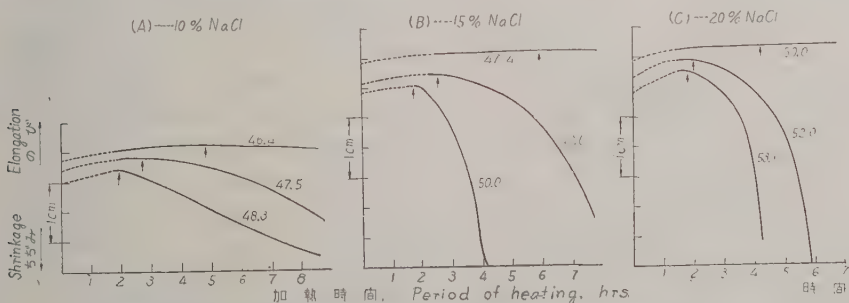
この点を確認するため、次のような実験を行つた。即ち、表皮を剥離したヨシキリザメ皮を 10、15 及び 20 % の食塩水におおの 2 日間浸漬した後、これらを塩漬した際と同濃度の食塩水中にて、1 の実験と同様に加熱し、その際に生じる収縮現象を観察した。得た結果は第 19 図の A (10 %), B (15 %), C (20 %) の如くである。

これらはすべて、第 18 図、Aに見られたと同様の傾向をしめしている。而して、これら A, B, C の 3 図に見られるように、高濃度食塩水中にて加熱する場合、皮は熱に対し安定である*。即ち、10%食塩水中にて 47.5°C にて加熱する場合と、15 % 食塩水中にて 47.4°C にて加熱する場合とを比較すると、前者の方が遙かに短い誘導期間をもつのみで収縮した。また、15 % 食塩水においては、50°C に達すると同時に急激な収縮を生じたが、20 % 食塩水にては 50°C にて長時間加熱した後初めて収縮した。食塩水中にて皮を熱する際には、水の中で加熱した際に認められたような、収縮後における伸張は、本実験の 9 試料のすべての場合に認められなかつた。

4—II サメ皮の熱収縮温度 (T_s)

1. 熱収縮温度の意義

前記の如く、皮を水中に浸漬し、水温を上昇させ、収縮の始まつた時の温度をもつて、一般に、皮の耐熱性をあらわし、この温度を熱収縮温度と称している。



第 19 図 サメ皮を食塩水中にて加熱した際の収縮及び伸張
 ↑, 収縮開始; …, 一定加熱温度への到達過程; —, 一定加熱温度における伸縮; 図中の数字は加熱温度

Fig. 19. Shrinkage and elongation of shark skin heated in the solution of sodium chloride.

↑, shrinkage arises; …, behaviour until a heating temperature is reached; —, behaviour when temperature is constant; numerals in Figs. denote the degree of heating temperature (°C.).

* 10 % 以下の食塩水中における皮の耐熱性については、5—VIII を参照。

然るに、第 I 節に記載したように、皮はある温度に達すると収縮するが、それ以下の温度にてもある時間加熱を継続すると収縮し、更に低いある温度以下になると、初めて、まったく長時間加熱しても収縮があらわれないようになる。従つて、このように長時間加熱しても熱収縮のあらわれない最高の温度をもつて、皮の耐熱性をあらわすことが理想的である。然し、実際にこのような方法を行つてみると、第 I 節の第 18 図 A の曲線 d にて示されるような理想的な結果の得られることもあるが、また第 18 図 B 及び C のような場合もあり、またその測定が繁雑であつて、上記のように長時間加熱し、熱収縮のあらわれない最高温度を見出すということは、實際上なかなか困難である。

T_s は皮の熱に対する完全な安全限界を示すものではないが、皮の熱に対する性質をあらわし、一応皮の耐熱性の目安となり得るものと考えられる。また、この温度を測定することは、比較的容易である。上記の理由から、本実験においては皮の耐熱性の目安として T_s を測定した。

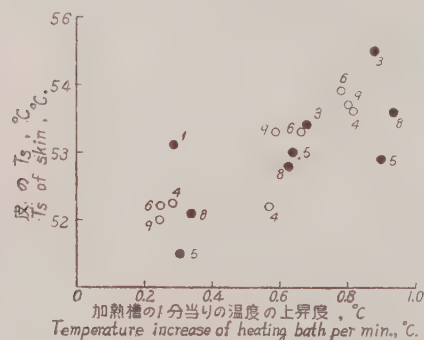
なお、こゝに T_s の実用的意義は GUSTAVSON の考え及び諸研究者の実験結果から考えると、重要な意味を有するものと考えられる。これについては本章の序論において一応記した。

そこで先ず、予備試験として、数枚のヨシキリザメ皮について T_s を測定してみたが、48.0~53.5°C というように、一定した結果を得ることが出来なかつた。このように、同一魚種についても、その試料を採取した個体の異なることによつて T_s にかんがりの差異が生じるのは、これらの試料の鮮度、原料魚の大小、試料採取部位の差異等によることも考えられ、また、著者等の行つた測定方法の不備ということも原因するのではなからうか。そこで先ず、これらの点を確かめることとした。

2. 測定条件の吟味

予備試験に用いた T_s の測定方法を反省し、次のような吟味を行つた。即ち、皮の T_s がその測定に際し、皮が浸漬された水浴の温度の上昇速度及び浸漬当初の水温によつて変化するか否かを調べた。

収縮の生じる前後数分間の 1 分あたりの上昇温度の平均値 (昇温速度) を横軸にとり、得られた T_s を縦軸にとつて図示すると、第 20 図の如くなる。



第 20 図 熱収縮温度 (T_s) に対する測定時の加熱温度上昇速度の影響

●, 加熱槽の初期温度が 35°C の場合 ;

○, " " " 45°C " "

図中の数字は試料を入手後測定時まで 0°C にて貯蔵した日数

Fig. 20. Influence of the increasing heating temperature of bath on the hydrothermal shrinkage temperature (T_s) of skin.

●, Initial temp. of heating bath, 35°C.

○, " " " 45°C.

Numerals above or below the points are the number of days for the samples stored at 0°C. before experiment.

ては、冷蔵したということに、 T_s に影響がなさそうである。

同様に、初期温度 45°C の場合を検定すると、 T_s と昇温速度との間には $F_0=1.4$ 、 T_s と冷蔵日数との間には $F_0=0.1$ となり、35°C の場合と同様である。

図中●印は、皮を浸漬した水浴の最初の温度が 35°C の場合、○印は 45°C の場合である。

試料としては、東京魚市場から入手したモーガザメ皮を用い、実験の都合上 0°C に冷蔵し、測定に際しこれを取り出して用いた。図中の各点の周辺に記入した数字は冷蔵日数を示す。このような貯蔵が T_s に対しどのように影響するかということについても、下記の如く吟味を行つた。

図示の結果について、収縮温度と昇温速度との関係、及び T_s と冷蔵日数との関係を検するため、熱収縮温度 (y) に対し昇温速度 (x) 及び冷蔵日数 (x') が線型的であると前提し、即ち、

$$E(y) = m + ax + bx'$$

となし、先ず、初期温度 35°C の場合につき、 T_s と昇温速度とが関係がないという仮定 ($a=0$) を F 検定すると、

$$F_0 = 8[F_0^*(0.05) = 5.99]$$

となり、 T_s は昇温速度により影響されるようである。 T_s と冷蔵日数とが関係がないという仮定 ($b=0$) に対しては $F_0=1.4$ となり、本実験の範囲内に

なお、初期温度が 35°C の場合と 45°C の場合とにては、そのおのおのから計算した m 及び a が殆んど等しいから、初期温度が 35°C でも 45°C でも T_s に差異がないといえる。

上記の結果から、皮の T_s を測定する場合には、水浴の初期温度は、本実験の範囲内（初期温度が T_s よりも大約 5°C 低い場合と 15°C 低い場合）にては影響がないが、昇温速度は、一定にする必要がある。従つて、以後の実験は、すべて昇温速度を一定にした。これを実験の便宜上 1 分当り 0.5°C とした。

3. T_s に対する諸因子の影響

A 鮮度と T_s との関係

前記のように、著者等が数多くのヨシキリザメ皮について T_s を測定したところ、その試料によつて種々の結果が得られた。このような結果の変動は、各試料の新鮮度に差異があつたためと考へられる。

皮の新鮮度と T_s との関係について次のような実験を行つた。

腐敗にともなう T_s の変化

先ず、サメ皮がそのまま放置され腐敗した場合、 T_s がどのように変化するかを見た。

（実験 a）：魚市場より入手した比較的鮮度の良好なヨシキリザメを剥皮し、この皮の T_s を直ちに測定し、一方この皮を $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ に放置した後に T_s を測定し、その変化する様子を調べた。得た結果は第 17 表の如くである。

第 17 表 腐敗にともなうサメ皮の T_s の変化 ($15\sim 20^{\circ}\text{C}$ における)
Table 17. Change of T_s of shark skin during a 15-day-storage at $15\sim 20^{\circ}\text{C}$.

放置日数 Number of days	0 Initial	9	15
$T_s, ^{\circ}\text{C}$	51	43	39

（実験 b）：次に、他のヨシキリザメ皮を用いて同様な実験をやゝ詳細に行つた。即ち、生皮を密封容器に入れ、 20°C にて一定日数放置し、その一部にて T_s を測定するとともに、残余のものについて可溶性窒素、揮発性塩基窒素を測定した。得た結果は第 18 表の如くである。

第 18 表 腐敗にともなうサメ皮の T_s 及び諸成分の変化 (20°C における)
Table 18. Changes of T_s and chemical constituents of shark skin during a 17-day-storage at 20°C .

放置日数 Number of days	$T_s, ^{\circ}\text{C}$	可溶性窒素, mg* Soluble nitrogen, mg.	揮発性塩基窒素, mg* Volatile basic nitrogen, mg.
0—Initial	50.3	620	6
2	48.7	723	608
9	45.5	751	646
17	44.6	1502	1311

* 生皮 100 g あたり Per 100 g. skin.

表記のように、 T_s は放置日数の増加とともに低下するが、腐敗の指標と一応考えられる可溶性窒素及び揮発性塩基窒素の増加と T_s の低下との間に相関がないようである。この点については第 7 章（サメ皮の腐敗及び保蔵について）で更に詳しく記載する。

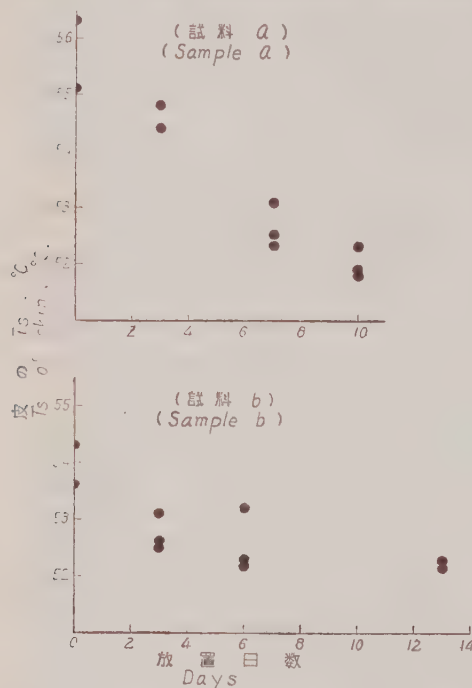
自家消化にともなう T_s の変化

前実験に認められるように、皮は腐敗するとその T_s が低下するが、皮に防腐剤を添加し、腐敗を阻止すると T_s の低下が防げるであろうか。即ち、自家消化に際しては T_s はどのように変化するであろうか。この点を確かめるため本実験を行つた。

この種の実験を行うためにはごく鮮度のよい皮を用いて実験することが必要と考えたが、サメ皮

にてはこの目的に適応しうるようなものを入手することが困難であつたので、著者等にとつて入手の容易であつたセイゴ *Lateolabrax japonicus* の皮を用いて先ず実験し、その後サメ皮につき出来るだけ鮮度のよいものを選んで実験した。

セイゴ皮についての実験：漁獲後一夜 0°C にて冷蔵したセイゴを剥皮し、その皮の一部にて直ちに T_s を測定し、残余をクロロホルム及びトルオールとともに密栓瓶に入れ、室温 (27~30°C) に放置し、一定時間後にこれらの T_s を測定した。得た結果は第 22 図 a の如くである。なお、第 21 図 b は、同様の実験を別個のセイゴから採取した皮について行つた結果である。



第 21 図 自家消化にともなうセイゴ皮の T_s の変化
Fig. 21. Change in T_s of skin of common sea bass in autolysis.

定した。得た結果は第 19 表の如くである。

第 19 表 自家消化にともなうサメ皮の T_s 及び化学成分の変化 (20°C における)

Table 19. Changes of T_s and chemical constituents of shark skin during a 18-day-autolysis at 20°C.

放置日数 Number of days	T_s , °C.	可溶性窒素, mg* Soluble nitrogen, mg.	揮発性塩基窒素, mg* Volatile basic nitrogen, mg.
0.....Initial	50.3	620	60
5	50.2	—	123
18	49.1	613	234

* 生皮 100 g 当り Per 100 g. skin.

前記のように、モーカザメ皮が 1 日にて、53°C から 49°C まで 4°C も低下したのに反し、第 19 表のヨシキリザメ皮が 18 日間に 50.3°C から 49.1°C まで僅かに 1.2°C しか低下しなかつたのは、魚種及び放置時間等の差異によるということも考えられるが、前記のセイゴ皮の場合と同様の理由によるものとも思われる。即ち、ヨシキリザメ皮が入手当時既に鮮度が低下していて、 T_s が予め低下していたためであろう。

第 21 図 a の実験では、1 週間程度にてかなり顕著に T_s が低下したが、第 21 図 b の実験にては、前者のような顕著な T_s の低下は見られなかつた。而して、第 21 図 a, b に見る如く、セイゴ皮の T_s はその自家消化にともなつて、52°C 前後迄は比較的速かに低下するが、それ以後は徐々に低下する。従つて、第 21 図 a の試料のように、当初の T_s が高いものは第 21 図 b のように、当初の T_s の低いものに比して、自家消化中に大いなる低下が認められるのであろう。第 21 図 b の試料の T_s が実験当初において、第 21 図 a のそれに比して低いのは、前者の試料が後者の試料に比して、鮮度が低下していたもので、実験開始前すでに T_s の低下が生じていたためと思われる。

サメ皮についての実験：東京魚市場から入手したモーカザメ皮をクロロホルム、トルオールにて防腐し、21~28°C にて 1 日放置し、その T_s の変化を検した。その結果によると、当初 52~53°C の T_s であつたのが、1 日後には 48.5~49°C に低下した。

次にヨシキリザメ皮の 1 試料について同様の実験を行つた。なお、この際には T_s を測定するとともに可溶性窒素及び揮発性塩基窒素をともに測

自家消化の際には、腐敗の際に皮の T_s の低下が速し得る温度よりも高い温度にてその低下が停止するようで、自家消化の場合は腐敗の場合よりも T_s の低下は少い。然し、とにかく腐敗は勿論のこと、自家消化をうけても皮の T_s は低下するから、生皮の本来の T_s を知るためには鮮度のよい皮について測定することが必要である。

B 魚体重量と T_s との関係

同一魚種においても、その魚体の大小が異なると、その魚体成分に種々差異が生じることが知られている。皮の T_s については、魚体の大小がどのように影響するであろうか。サメ皮について、この点を確かめたいと考えたが、同一種のサメについて、大小さまざまなものをうることは、困難であったので、セイゴを用いて、その体重と皮の T_s との関係を検討した。得た結果は第 20 表の如くである。

第 20 表 皮の T_s と魚体重量との関係 (セイゴ)

Table 20. Relation between body weight and T_s of fish skin (common sea bass).

試料番号 Sample No.	体 重 Body weight, g.	皮の T_s T_s of skin, °C.
1	143	54.7
2	188	55.1
3	189	53.4
4	212	52.9
5	326	54.2
6	345	54.6
7	446	52.7
8	648	54.6

表記の如く、セイゴ皮においては、魚体の大小と T_s との間に相関関係はないようである。

C 魚体部位と T_s との関係

牛皮においては、その組織の粗密に原因して、個体部位による T_s の差異が $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 程度あるとのことである⁵⁹⁾。

このことは、小型の魚の皮について T_s を測定する際には問題は起らないが、大型の魚においては、試料片の部位を定めて切りとる必要があるか否かということが問題となる。このように考えて、魚皮の部位の差異によつて、 T_s が変化するか否かを、ヨシキリザメ皮及びブリ皮を用いて実験した。得た結果は第 21 表の如くである。

第 21 表 皮の T_s と魚体部位との関係

Table 21. Relation between T_s and locality of fish skin.

魚 種 Species of fish	部 位 Location	皮の T_s T_s of skin, °C.
ブリ Yellowtail	背 皮 Dorsal skin	49.6, 50.0, 50.4, 50.5
	腹 皮 Ventral skin	48.2, 50.2, 51.5, 51.9
	尾 皮 Tail skin	47.9, 48.8
ヨシキリザメ Great blue shark	背 皮 Dorsal skin	50.0, 50.3, 51.0
	腹 皮 Ventral skin	49.5, 50.0, 50.5, 50.5
	尾 皮 Tail skin	51.0

表記のように部位が異なると、多少差異がありそうにも見え、特にブリにては尾皮が背皮及び腹皮に比して低いようであるが、このブリ皮についての結果を分散分析すると、 $F_0=4.0[F_0^2(0.05)=4.46]$ となり、 T_s は部位の違いによつて差異をあらわすとはいえない。従つて、魚皮から試料片を切りとる際には、一応部位を定めることはよいと思われるが、余りこのことに拘泥する必要はないようである。

なお、第 22 表は、牛皮及び豚皮について同様のことを調べた著者等の結果であるが、この場合も魚皮の場合と同様のことがいえると思われる。

第 22 表 牛皮及び豚皮の T_s と部位との関係

Table 22. Relation between T_s and locality of terrestrial animal skin.

動物の種類 Species of animal	部 位 Location	皮の T_s T_s of hide, °C.
牛 Cattle	腹 皮 Ventral hide	61.9, 62.8, 62.9
	くびすじの皮 Hide of nape	61.7, 62.0, 62.5
豚 Pig	腹 皮 Ventral hide	58.8, 59.0, 59.3
	不明 (腹皮以外) Positions other than ventral part	59.6, 60.0, 60.1

D 試料片の切りとり方と T_s との関係

魚皮は、繊維が並行に並んで形作つた膜が、大約その繊維の配列方向を直交させるように次々に重なり合つて、作られている*。従つて、 T_s を測定するための試料片を原皮から切りとる際に、試料片の長軸方向（測定のため熱収縮を生ぜしめる方向）と繊維の配列方向との間に、その試料片が切りとられる方向に従つて種々様々の組合せが出来る。試料片の長軸に対する繊維の配列方向が異なると、その試料片の熱収縮状態に差異が生じることが考えられ、この熱収縮状態の差異がその試料の T_s の測定結果に影響する場合もありそうに考えられる。

アオザメ皮を用いてこの点を確かめた。即ち、背皮及び腹皮から体軸方向及び体軸に 45° 傾斜した方向に試料片を切りとり、これらについて T_s を測定した。得た結果は第 23 表の如くで、背皮においては多少体軸方向の試料の方が T_s が低いようであるが、腹皮にてはほとんど両者は同様である。これらの結果からは試料片の切りとり方向によつて、それらの T_s に差異が生じるとはいえないように思われる**

第 23 表 試料片（アオザメ皮）の切りとり方向の T_s への影響

Table 23. Influence of catting direction on T_s of shark skin (Blue shark).

切りとり方向 Cutting direction	T_s , °C.					
	背 皮 Dorsal skin			腹 皮 Ventral skin		
体軸方向 Along major axis	52.8,	52.9,	52.9,	53.2	53.1, 53.5, 53.6,	53.6
					53.7	
体軸に 45° 傾斜した方向 Along the angles of 45° on major axis	54.2,	54.4,	54.7,	54.8	53.6, 53.7, 53.8,	53.8
					54.2	

E T_s に対する塩蔵及び石灰漬の影響

前記のように、サメ皮の T_s は腐敗にともなつてかなり大きく低下し、自家消化によつても多少低下するが、皮を塩蔵することによつて、この低下が阻止出来ないであろうか。また、著者等はサメ皮を単に水洗するのみでその T_s を測定し、その皮のコラーゲンの T_s を推定しようとしているのであるが、もしも精製コラーゲンについて T_s を測定するとすれば、石灰漬を行う必要があるが、これによつて T_s はどのような影響をうけるであろうか。このことを確かめたいと考え、次の実験を行つた。なお、これらの実験はサメ皮の保蔵及び製革作業上意義あるものと考えられる。

塩蔵中におけるサメ皮の T_s の変化

ヨシキリサメ皮を撒塩漬して、冷室 (5°C) に貯蔵し、30 日後に流水にて脱塩し、 T_s を測定し

* サメ皮の組織の詳細は第 2 章に記載。

** 著者等は小形魚の皮については常に体軸方向にて T_s を測定し、大形魚にても殆んど同様の方向にて測定した。

た。次に、このように冷温にて塩蔵した皮を比較的高温度 (34°C) に 10 日間及び 20 日間塩蔵し、脱塩後、おのおのの皮について T_s を測定した。得た結果は第 24 表の如くである。

第 24 表 塩蔵中におけるサメ皮の T_s の変化
Table 24. Change of T_s of shark skin in salting.

塩蔵条件 Salting conditions	皮の T_s T_s , $^{\circ}\text{C}$.
生皮 Green skin	51.8, 51.8, 52.0
0°C に 30 日間塩蔵した皮 Skin cured for 30 days at 0°C .	50.0, 50.5, 50.5
同上後, 更に 34°C に 10 日間塩蔵した皮 Skin cured for 30 days at 0°C . and then for 10 days at 34°C .	47.5, 48.0, 48.1
同上後, 更に 34°C に 10 日間塩蔵した皮 Skin cured for 30 days at 0°C . and then for 20 days at 34°C .	47.7, 48.1

表記のように、サメ皮は冷温にて塩蔵しても、30 日間貯蔵すると、約 52°C の T_s が約 50.5°C に低下した。その後比較的高温度に塩蔵すると、 T_s は更に低下した。なお、このような高温塩蔵にては、10 日間と 20 日間にて T_s の変化に差異が認められなかつた。本実験に用いたヨシキリザメ皮は、比較的鮮度のよいもので、その T_s は著者等の用いたヨシキリザメ皮の中では高い方の値であつて、 52°C であつた。

上記の結果から考えると、冷温にて塩蔵しても、鮮度のよい皮の T_s の低下を防止することは出来ないようである。

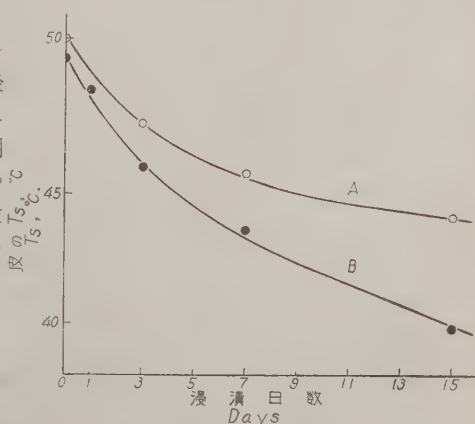
石灰漬中における T_s の変化

実用上の立場からは、皮そのものの T_s を測定することも必要であるが、理論的な討議の資料としては、その皮のコラーゲンの T_s を知ることが望ましい。然し、皮からコラーゲンを調製する際に夾雑蛋白質を際去するため一般に用いられる石灰漬は、牛皮についての実験によるとその皮の T_s を低下させるともいわれ⁵⁰⁾、また一方低下させないともいわれ⁵¹⁾、問題が残つていようと思われる。

著者等はサメ皮についてこの点を確かめた。即ち、ヨシキリザメ皮の背皮を約 4 倍量の 4% 水酸化カルシューム懸濁液に浸漬し、時々攪拌し、一定日数後にその一部を取り、流水にて水洗し、1% 硫酸液にて脱灰し、再び水洗した。この皮について T_s を測定した。この際の石灰液の温度は $14\sim 17^{\circ}\text{C}$ であつた。同様の実験を $20\sim 24^{\circ}\text{C}$ の石灰液について実験した。これら両実験の結果は第 22 図の曲線 A, B の如くである。

図示の如く、ヨシキリザメ皮は石灰漬することにより、その T_s が顕著に低下し、1 週間にて $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 、15 日間にて $6\sim 9^{\circ}\text{C}$ 低下した。なお、石灰漬の温度が $20\sim 24^{\circ}\text{C}$ の場合には、15 日目にて皮(その T_s は 39°C)の銀面が毀損され、皮は脆弱になっていたが、他のすべての場合、皮は外観上毀損されていなかった。

上記の結果から著者等は、単に水洗のみを行つたサメ皮(その他の魚皮)について T_s を測定するこ



第 22 図 石灰漬によるヨシキリザメ皮の T_s の低下
A, 浸漬温度, $14\sim 17^{\circ}\text{C}$; B, 浸漬温度, $20\sim 24^{\circ}\text{C}$
Fig. 22. Lowering T_s of great blue shark skin during the liming.
Curve A, temp. of lime liquor used, $14\sim 17^{\circ}\text{C}$.
Curve B, temp. of lime liquor used, $20\sim 24^{\circ}\text{C}$.

とにした*。

なお、前諸結果についてり製革作業及び保蔵等に関する実際上の考察は、本章の最後（考察の項）に記載した。

4. 種々のサメ皮の T_s 。

著者等は前諸実験を参照し、種々のサメ皮の T_s を測定した。即ち、鮮度のよいサメ皮を剥皮し、この皮を冷水にて水洗し**、これを測定装置にとりつけ、大約一定したある温度の水浴***に浸漬し、この水浴を加熱し、1分あたり 0.5 C の割合にて、水温を上昇させ、皮に急激な収縮のあらわれた際の水温をもって、その皮の T_s とした。なお、魚体の大小、試料片の採取部位切りとり方向等については特別な考慮は払はなかつたが、著者等の用いた原料魚は、その魚種に普通多く見られる大きさのものであり、採取部位は厚さ等の関係から背と腹の中間部を選び、また、試料片を切りとる方向は、多くの場合体軸方向とした。このようにして得られた結果は第 25 表の如くである。

第 25 表 種々のサメ皮の T_s 。
Table 25. T_s of different shark skins.

サメの種類 Species of shark	皮の T_s T_s of skin, °C.
ユメザメ Deep sea shark <i>Centroscyllium owstoni</i>	36.3~37.3
アイザメ Deep sea shark <i>Dalatis atromarginatus</i>	40.7~42.3
アブラツノザメ Dogfish <i>Squalus acanthias</i>	43.1~43.4
メジロザメ Ground shark <i>Carcharhinus gangeticus</i>	52~53
ヨシキリザメ Great blue shark <i>Glyphis glaucus</i>	52 ~53.5
モーカザメ Salmon shark <i>Lamna cornubica</i>	52.2~53.3
アオザメ Blue shark <i>Isurus glaucus</i>	53.1~53.5

表記のように、ヨシキリザメ皮、アオザメ皮、モーカザメ皮及びメジロザメ皮の 4 者の T_s とユメザメ皮、アイザメ皮及びアブラツノザメ皮の 3 者の T_s とにては、著しい差異があり、前者は 52~53.5°C、後者は 36~43°C である。このように両者の T_s に大きな差異のあるのは、両者の棲息水温が異なることに関係するのではなからうか。後者は前者に比し遙かに低い水温に棲息するといわれている。なお、今迄に著者等によつて得られた魚皮の T_s は、陸産動物皮について報告された¹⁾⁵⁰⁾ T_s よりも遙かに低い。これらの点については第Ⅲ節に詳細に記載する。

4—Ⅲ 魚皮の熱収縮温度

前諸実験の結果に見られるように、魚皮の T_s は、獣皮の T_s に比して遙かに低く、また、魚皮のうちでも棲息水温の低い魚の皮は、高いものの皮よりも T_s が低いようである。
多くの魚皮について、その T_s を知っておくことは、本章の当初に記載したような理由から、魚皮を利用する上に多くの便宜を与えるように考えられる。

1. 貯蔵性のある試料の作製

数多くの種類の魚皮について、 T_s を調べるためには、時には遠隔の地から試料を 採集する 必要

* 最近、GUSTAVSON の報告⁵⁶⁾によると、氏は飽和石灰液を用い、0°C にて石灰漬を行つて魚皮を精製し、その T_s を測定している。氏のこのように精製した魚皮についての T_s は、著者等が同魚種の皮について得た T_s の結果と同様であつた。従つて、皮の精製が不充分であつたが、著者等が魚皮について得た T_s の値は、その魚皮コラーゲンの T_s として考えることが許されそうに思われる。

** 剥皮後直ちに T_s を測定すると、水洗後測定した場合に比し、急激な熱収縮が得られず、 T_s の明瞭な結果が得られなかつた。

*** 予備的測定にて予めその皮の T_s を調べ、その温度より約 10°C 低い温度の水浴に先ず皮を浸漬した。たとえば、ヨシキリザメ皮にて 40°C、アイザメ皮にては 30°C の水浴に浸漬した。

があり、このためには採集後測定時までの間、出来るだけ T_s が変化しないように皮を保存することが必要である。

然るに前記のように、死後、時間の経過とともに、皮の T_s は、腐敗が生じれば勿論のこと、トルオール、クロロホルム等にて防腐しても、また、塩蔵しても低下する。 0°C に冷蔵すると T_s の低下が阻止され、皮の保存の目的が達せられるようであるが、この方法は実行の困難な場合が多い。

著者等は在来広く試料の皮の保存方法として用いられているアセトン脱水法が、この場合の目的に合うか否かを調べた。

A アセトン脱水の T_s に対する影響

漁獲後数時間のセイゴを剥皮し、その一部にて T_s を先ず測定し、残部をアセトンにて脱水（10倍量のアセトンを3回換える）し、減圧にてアセトンを除去した。この乾皮を再び冷水（ $9\sim 10^{\circ}\text{C}$ ）に浸漬水戻しし、その T_s を測定した。脱水処理の温度は夏季と冬季との処理を考慮して、 $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ と 40°C の高低2種を行つた。得た結果は第26表の如くである。

第26表 皮をアセトン脱水する際の T_s の変化
Table 26. Change of T_s of skin with dehydrating by acetone.

生皮の T_s , T_s of raw skin, $^{\circ}\text{C}$.	7~10 $^{\circ}\text{C}$ にてアセトン脱水した皮の T_s , T_s of skin dehydrated by acetone at 7~10 $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{C}$.	40 $^{\circ}\text{C}$ にてアセトン脱水した皮の T_s , T_s of skin dehydrated by acetone at 40 $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{C}$.
52.7	52.8	50.8
52.8	53.0	50.9
53.5	53.1	50.9
54.2	53.2	51.1
54.4	53.6	
54.7	53.6	

表記の如く、 40°C にて脱水処理したものは、明かに生皮の T_s よりも低下している。 $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ の結果については F 検定を行つてみると、 $F_0=0.07[F_{15}^{-1}(0.05)=4.54]$ となり、従つて、生皮を冷アセトンにて脱水すると、 T_s に変化が生じないようである。

かくして、貯蔵性のある T_s 測定用試験片の調製を目的として、魚皮のアセトン脱水を行う際には、 10°C 以下にて行うことが必要である。

B アセトン脱水皮を貯蔵する際の T_s の変化

低温度（ $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ ）にて前記の如く、アセトン脱水した皮の一部を直ちに水戻しし、その T_s を測定し、残りの脱水皮を塩化カルシュームデシケーターに入れ、 $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ 及び 40°C に貯蔵し、前者は20日後、後者は24日後に再び T_s を測定した。得た結果は第27表の如くである。

表記の結果を検定したところ、 $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ に貯蔵した場合には $F_0=3[F_{15}^{-1}(0.05)=4.49]$ 、 40°C の

第27表 アセトン脱水皮を貯蔵する際の T_s の変化
Table 27. Change of the T_s of skin dehydrated by acetone with the storage.

アセトン脱水皮の T_s , $^{\circ}\text{C}$ T_s of skin dehydrated by acetone, $^{\circ}\text{C}$.		7~10 $^{\circ}\text{C}$ に 22 日間貯蔵後 After a 22-day-storage at 7~10 $^{\circ}\text{C}$.	40 $^{\circ}\text{C}$ に 24 日間貯蔵後 After a 24-day-storage at 40 $^{\circ}\text{C}$.
脱水直後 Initial			
52.8	53.7	53.0	51.6
53.0	53.7	53.0	52.5
53.1	53.8	53.0	52.8
53.2	54.2	53.4	52.9
53.6	55.3	53.4	54.5
53.6		53.8	

場合には $F_0 = 3.2[F_{16}^{16}(0.05) = 4.54]$ となり、両者ともに貯蔵することによって、 T_g に変化が生じないようである。

従つて、この検定結果によると、アセトン脱水皮を 40°C に貯蔵しても T_g に変化が生じないということになるが、この場合、測定値が比較的少く、その中に飛びはなれた値 (54.5°C) があることに等問題があり、この際、 40°C についての結果には結論づけぬ方がよいと思われる。

上記の諸結果から、貯蔵性のある T_g 測定用試験片の調製及び貯蔵は、次のようにするのがよいであろう。即ち、出来るだけ無臭臭の魚皮を $7\sim 10^\circ\text{C}$ のアセトン (10 倍量にて 3 回) にて脱臭する。測定に際し、これを冷水 ($7\sim 10^\circ\text{C}$) にて氷戻しする。脱水皮の貯蔵は、冷湿 ($7\sim 10^\circ\text{C}$) のデシケーター中にて行ひ。このようにすれば、3 週間程度は T_g は変化しない。

2. 種々の魚皮の T_g .

前諸実験を参照して、次のような多数の試料について、その T_g を測定した。

試 料

研究室にて新鮮な状態にて入手出来たものは、直ちに T_g を測定し、遠隔の地からもち帰る際には、氷蔵の便のある場合以外は、前記のアセトン脱水処理を行つてもち帰つた。

測定に供した試料を大別すると次の如くである。

試料(I) これは試料(II)及び(III)とともに、冷水性魚類を目的として、1948年12月中旬青森県宮古市市にて漁獲したものを7日間完全に氷蔵し、その後剥皮し、アセトン処理を行つたものである。

試料(II) 1949年5月上旬、岡山県高松市(水深 $100\sim 350\text{ m}$ 、水温 $3\sim 7^\circ\text{C}$)にて漁獲したものを漁獲後10時間前後にて剥皮し、アセトン処理を行つた。

試料(III) 1953年3月上旬新潟市市にて漁獲したものを一昼夜 0°C に貯蔵した後剥皮し、 0°C に保蔵し、2~3日後に T_g を測定した。

試料(IV) コイは温水性魚類を目的として採集したもので、1950年3月上旬静岡県加茂郡下河津町(水深 40 m 、水温 13.5°C)にて、大敷網にて漁獲後直ちに剥皮し、アセトン処理を行つた。

試料(V) 温水性淡水魚としてコイ、フナ、ウナギを選んだ。これらは、1950年3月上旬東京築地の川魚商より活魚を入手し、死直後剥皮し、直ちに T_g を測定した。

試料(VI) ニジマスは冷水性淡水魚として選び、東京都の養鱒場にて死直後剥皮し、アセトン処理を行つた。セイゴ、ボラは温水性魚類として用いたもので、東京湾にて漁獲された鮮度のよいものを剥皮し、直ちに T_g を測定した。アイザメ、モーカザメ、ヨシキリザメ、メジロザメは、鮮度は良好のようであつたが、漁獲地は不明である。牛、豚は屠殺後直ちに防腐冷蔵した皮を2ヶ月後に測定した。兎は死後2日経過したものの皮、トノサマガエルは死直後の皮について T_g を測定した。長須鯨は南氷洋産の塩蔵皮**である。

前記の諸試料について測定した結果を取りまとめたものが第28表で、これは T_g の低いものから順次に記載した。

上記の如く、牛、豚、サメ及び鯨を除いた他のすべての試料の T_g は、死直後、あるいは死後良好に保存された皮について測定された値であるから、生体、あるいは死直後の皮の T_g を示すものと考えてよいと思われる。

3. 魚類の生活環境(及び性質)と魚皮の T_g との関係

第28表に見られるように、魚皮の T_g は、すべて獣皮のそれより低く、また、これら魚皮の T_g は、その魚種によつて異り、コイ、フナのように、 T_g が獣皮のそれと殆んど同様な 60°C に近いものから、カレイ類のように 40°C 以下のものまで種々様々である。

* 脂肪の多いものは、更にエーテルにて処理する。

** II—3—Eに記載したように、皮の T_g は、塩蔵により低下するものであるから、本試料はこの点不満足である。然し、第28表に見るように、この試料にても約 61°C を示し、鯨皮が陸産獣皮と同様な T_g をもち、魚皮に比し高いことが解る。

第 28 表 種々の魚皮及び陸上動物皮の熱収縮温度

Table 28. Hydrothermal shrinkage temperature of the skins from different fishes and terrestrial animals.

種 類 Species	採集* 月日 場所 Date of collect- ing	魚皮の T_s T_s , °C.	種 類 Species	採集* 月日 場所 Date of collect- ing	魚皮の T_s T_s , °C.
バラメヌケ Rockfish <i>Sebastes baramenuke</i>	II	33.5~37.2	ヒラメ Japanese flounder <i>Papalichthys olivaceus</i>	I	47.0, 48.7
ナガツカ Blenny <i>Dinogunelius grigorjewi</i>	"	36.1~39.7	"	III	48.0, 48.0
スケトウダラ Alaska pollack <i>Theragra chalcogramma</i>	"	36.3~39.4	"	II	48.1, 48.8
"	III	38.1, 38.6	ブリ Yellowtail <i>Seriola quinqueradiata</i>	IV	47.9~51.9
アイナメ Greenling seatrout <i>Hexagrammos otakii</i>	II	37.3	チダイ Porgy <i>Erynnis japonicus</i>	II	48.9, 49.3
ババガレイ Slime flounder <i>Microstomus Achne</i>	"	37.4~41.0	"	I	50.4~51.7
サメガレイ Shark-skin flounder <i>Clidoderma asperimum</i>	"	38.6, 39.0	サバフグ (Sabafugu) <i>Sphaeroides spadiceus</i>	IV	49.4~49.7
マダラ God fish <i>Gadus macrocephalus</i>	"	38.7~42.5	サバ Japanese mackerel <i>Scomber japonicus</i>	"	51.5~52.5
"	III	40.0	イサキ (Isaki) <i>Parapristipoma trilineatum</i>	"	51.6, 52.5
イタチウオ Brotulid <i>Brotula multibatus</i>	II	39.2~41.0	トビハゼ (Tobihaze) <i>Periophthalmus cantonensis</i>	"	51.8, 51.9
ホツケ Atka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i>	III	39.3, 39.8	メジロザメ Ground shark <i>Carcharhinus gangeticus</i>	VI	52~53
クサウオ (Kusauo) <i>Cyclogaster owstoni</i>	II	39.5	モーカザメ Salmon shark <i>Lamna cornubica</i>	"	52.2~53.3
アカガレイ Flathead flounder <i>Hippoglossoides dudius</i>	III	39.8	カワハギ Leather fish <i>Monacanthus cirrhifer</i>	IV	52.3, 52.4
アンコウ Goosefish <i>Lophiomus setigerus</i>	II	40.2~41.7	セイゴ Common sea bass <i>Lateolabrax japonicus</i>	VI	52.7~55.1
ムシガレイ Roundnose flounder <i>Eopsetta grigorjewi</i>	"	40.2~42.9	ヨシキリザメ Great blue shark <i>Glybhis glaucus</i>	"	52~53.5
アイザメ (Aizame) <i>Dalatias atromarginatus</i>	VI	40.7~42.3	ウナギ Fresh water eel <i>Anguilla japonica</i>	V	53.5~54.9
オキギス (Okigisu) <i>Argentia semifasciata</i>	II	40.8, 41.0	ボラ Mullet <i>Mugil cephalus</i>	VI	54.2~55.7
メダマガレイ (Medamagarei) <i>Dexistes vikuzenius</i>	"	41.5~43.6	トノサマガエル Frog <i>Rana nigranaculata</i>	"	54.7, 54.8
ヤナギムシガレイ Flounder <i>Tanakius kitaharae</i>	I	42.3~43.2	<i>nigromaculata</i>		
"	III	42.9, 43.3	フナ Crucian carp <i>Carassius carassius</i>	V	55.1~57.0
ニジマス Rainbow trout <i>Salmo irideus</i>	VI	42.3~44.3	コイ Carp <i>Cyprinus carpio</i>	VI	55.9~58.2
アブラツノザメ Dogfish <i>Squalus acanthias</i>	II	43.1~43.4	豚 Pig <i>Sus scrofa var. domesticus</i>	"	58.8~60.1
トラフグ Globefish <i>Sphaeroides rubripes</i>	"	43.8~46.2	兎 Rabbit <i>Oryctolagus cuniculus var. domesticus</i>	"	59.6
ホーボー Sea robin <i>Chelidonichthys kumu</i>	IV	44.1, 45.2	長須鯨 Fin whale <i>Balaenoptera physalus</i>	"	60.5~61.5
オコゼ (Okoze) <i>Inimicus japonicus</i>	"	44.7~46.6	牛 Cattle <i>Bos taurus var. domesticus</i>	"	61.9~62.9
アサバガレイ (Asabagarei) <i>Lepidosetta mochigarei</i>	III	46.8, 46.9			

* I, 1948 年 12 月, 宮古市沖にて漁獲; II, 1949 年 5 月, 同 前 (水温, 3~7°C); III, 1953 年 3 月, 新潟市沖にて漁獲; IV, 1950 年 3 月, 静岡県加茂郡下河津村沖にて漁獲 (水温, 13.5°C); V, 東京築地の川魚商より入手; VI, 其の他

* I, taken from the depth of northern Pacific coast of Japan, December 1948; II, ditto (temperature of water, 3~7°C.), May 1949; III, taken from the northern region of the Japan Sea, March 1953; IV, taken from the Sagami Bay (temperature of water, 13.5°C.), March 1950; V, brought alive from market; VI, collected in various places and date.

このように、魚皮はその種類の異なることによつて様々の T_s をあらわすが、このように T_s が種類異なるということに魚類の外囲条件、あるいは魚類自身の性質が何等かの関連をもっているのではなからうか。これについて二、三調べてみた

A 棲息水温との関係

著者等は先に得られた数種の結果から、皮の T_s に対し魚類の棲息水温が関係することを推測したが、第 28 表の結果について見るとこの推測が確認される。即ち、冷水性魚類（試料Ⅰ、Ⅱ及びⅢの大部分）の皮の T_s はすべて 45°C 以下で、その中には 40°C 以下のものもある。これに反して、温水性魚類（試料Ⅳ及びⅤの大部分）の皮の T_s は殆んど 50°C 以上である。なお、上記は鹹水産のものについての結果であるが、淡水産のコイ、フナ及びニジマスについて比較しても、冷水性のニジマスの皮の T_s は、 $42.3\sim 44.0^{\circ}\text{C}$ 、温水性のフナの皮の T_s は、 $55.2\sim 57.0^{\circ}\text{C}$ 、また、コイの皮は、 $55.9\sim 58.2^{\circ}\text{C}$ で、明かに冷水性魚の皮の T_s の方が温水性魚のそれより低い（第 29 表参照）。

第 29 表 冷水性魚（ニジマス）の皮の T_s と温水性魚（フナ及びコイ）の皮の T_s との比較

Table 29. Comparison among the T_s of skins of rainbow trout, crucian carp, and carp.

魚 種 Species	皮の T_s T_s of skins, $^{\circ}\text{C}$.
ニジマス Rainbow trout	Sample 1..... 42.3 , 42.6 , 44.0
	" 2..... 43.8 , 44.0
	" 3..... 44.0 , 44.0
フ ナ Crucian carp	Sample 1..... 55.2 , 55.3 , 55.3
	" 2..... 55.4 , 55.5 , 56.2
	" 3..... 56.0 , 56.5
	" 4..... 56.1 , 56.3
	" 5..... 56.2 , 56.7
	" 6..... 56.6 , 57.0
コ イ Carp	Sample 1..... 55.9 , 56.3
	" 2..... 56.0 , 56.5
	" 3..... 57.4 , 57.5
	" 4..... 57.7 , 57.7 , 58.1
	" 5..... 57.8 , 58.0
	" 6..... 58.0 , 58.0 , 58.2

B 魚型の大小との関係

先に（4—Ⅱ—3）、同一魚種にて体重の多少は、その魚皮の T_s と関係がないことを認めたが、異種類の魚の間では、その魚型の大小と T_s との間にどのような関係があるかを考察して見た。

第 28 表において冷水性魚類の中、中程度の大きさの魚類であるアブラツノザメ、アブラガレイ、カスベ、アイザメの皮の T_s は、大約 $36\sim 42^{\circ}\text{C}$ で、他のすべての冷水性小型魚類のそれは、大略 $34\sim 45^{\circ}\text{C}$ であり、両者の間に差異が認められない。また、温水性のもでも大型魚のサメの皮の T_s ($52\sim 53^{\circ}\text{C}$) は、小型魚のセイゴ ($53\sim 55^{\circ}\text{C}$)、ボラ ($54\sim 56^{\circ}\text{C}$)、トビハゼ (52°C) の皮の T_s と同様の様に思われる。従つて、いわゆる大型魚、小型魚ということは、皮の T_s の高低とは、棲息水温について認められたような明瞭な関係はないようである。

C 魚類の活動性との関係

その魚類が活動性か否かということが、その魚体組織の性質に関連することも一応考えられるので、魚皮の T_s と魚類の活動性との関係を調べて見た。

サバ、イサキの 2 種をサバフグ、カワハキ、トビハゼの 3 種と比較（第 30 表、参照）することによつて解るように、これらは棲息水温が大約同じであり、従つて、それらの T_s も比較的近接しているが、その活動性という点においては大いに異なる。また、淡鯰のちがいはあるが、ニジマスとカレイ類についても同様のことが認められる。従つて、魚類の活動性ということは、魚皮の T_s には無関係なものと考えられる。

第 30 表 魚類の活動性と皮の T_s との関係Table 30. Relation between the swimming mode of fish and T_s of the skin.

魚 種 Species	皮の T_s , °C T_s of skins, °C.
活動性のもの Fish swimming speedy	
サバ Japanese mackerel	51.5, 52.5
イサキ (Isaki)	51.6, 52.2
非活動性のもの Fish swimming slowly	
サバフグ (Sabafugu)	49.4, 48.7
トビハゼ (Tobihaze)	51.8, 51.9
カワハギ Leather fish	52.3, 52.4

4-IV 魚皮コラーゲンの熱収縮温度とアミノ酸組成との関係

1. ハイドロキシプロリン含有量と T_s との関係

魚皮と獣皮とにては前記の如く、その耐熱性に差異があるのみならず、鞣剤に対する性質等⁴⁹⁾に種々差異があり、これら性質の差異に対し、それらのおおののコラーゲンのアミノ酸組成が関係するように思われる。牛皮コラーゲンのアミノ酸組成については、詳細な研究が行われているが、魚皮コラーゲンについては、この点余り研究されておらず、両者に差異があるか否かということはなお不明である。

著者等も第3章に記載したように、両者のコラーゲンのアミノ酸組成を調べたが、両者の間により差異がなさそうであるという程度の不確かな結果が得られたのみであった。

然るに、1950年 NEUMAN 及び LOGAN⁴⁸⁾ の報告した結果によると、タラ皮コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量 (9.0%) は、牛皮コラーゲンのそれ (13.6~14.4%) よりも少いとのことであり、この結果について、GUSTAVSON⁵⁰⁾ は安定性の少いタラ皮コラーゲンがハイドロキシプロリンを少量しか含有しないということは、KLOTZ⁶¹⁾ の結果と併せ考えると興味あることであるといっている。KLOTZ によると、ある種の球状蛋白質においては、ハイドロキシプロリン等の OH 基が酸性アミノ酸の COOH 基と水素結合を作り、その蛋白質を安定させるとのことである。

著者等は NEUMAN 等のタラ皮コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量が牛皮のそれに比して少いということがすべての魚皮について共通の事実であり、特に、種々の動物皮コラーゲンにおいてその耐熱性 (分子間結合の状態を指示するものである) とハイドロキシプロリン含有量との間に相関関係があるならば、魚皮と獣皮との性質の差異の原因を知る重要な手掛りとなり、また、蛋白化学の方面からも意義あることと考え、多種類の魚皮コラーゲン等について、それらの T_s とハイドロキシプロリン含有量を測定し、両者の相関関係を見た。

A ハイドロキシプロリンの定量法

ハイドロキシプロリンの定量には NEUMAN の方法を種々検討して用いたが、その方法の概要は次の如くである。即ち、コラーゲンの塩酸加水分解物を中和し、これに苛性ソーダ及び硫酸銅を添加した後、過酸化水素にて酸化し、p-dimethylaminobenzenaldehyde にて発色させ、これを比色定量した。

この方法について次の諸点を検した。

(1) NEUMAN 等は EVELLYN 光電比色計にて吸光度を測定し、No. 540 のフィルターを用いているが、著者等は BECKMAN 分光光電計を用いたので、予め呈色液の吸光曲線を測定したところ、560 μ に極大値が認められた。従つて、測定には常にこの波長を用いた。

(2) 発色後室温にて1時間半程度は殆んど褪色しないが、その後やや褪色する。

(3) 測定に際し、常にハイドロオキシプロリンの標準液を対照として用いるので、この標準液(87/cc)の保蔵性を検したが、3~4°Cにて18日間変化せず、また、2%塩酸性にすると、室温にて上記と同程度に貯蔵出来た。

(4) 著者等はコラーゲンを加水分解するために砂皿上にて48時間、20%塩酸とともに煮沸したが、このような条件下にてはハイドロオキシプロリンは分解されなかつた。

B 試料の調製

(1) 著者等は先ず市販の牛皮ゼラチンについてハイドロオキシプロリン含有量を測定したところ、13.3%の値が得られ、NEUMANの結果とよく一致したが、マダラ皮からコラーゲンを調製して、これを用いて測定すると7.7%、NEUMANの結果(9.1%)よりも少かつた。このようにマダラ皮コラーゲンについてやや少い結果が得られた原因としては、著者等の試料の調製方法が不適当なためとも考えられるので、この点を検討してみた。即ち、著者等はマダラ皮から表皮、肉等を出来るだけ完全にのぞき、これをpH 9.5の硼酸塩緩衝液に24時間浸漬し、アルブミン、グロブリン等の夾雑蛋白質をのぞき、次に流水にて洗滌し、0.1%の純トリプシン溶液に20°Cにて24時間浸漬、エラスチンを除去した後、再び庖丁等にて附着物を除去し、水洗し、アセトンにて脱水、エーテルにて脱脂し、これを100°Cにて乾燥、分析に供した。然し一般には、夾雑蛋白質をのぞくために、水酸化カルシウム等の飽和溶液や5~10%食塩水が用いられている。また、上記のように、著者等とエラスチンをのぞくのに、純トリプシンを用いたが、エラスチンは純トリプシンでは消化されかねないといわれている³⁶⁾。従つて、著者等の場合、あるいは上記夾雑蛋白質の除去、精製が不充分であり、これが原因して過少な結果が得られたとも考えられる。これらの諸点を考慮して、10%食塩水及び10%局方パンクレアチンにて処理精製したスケードラ皮コラーゲン及び著者等が今迄に用いた方法にて精製したもののおのおのについて、ハイドロオキシプロリンを分析した。その結果によると、著者等が今迄に用いた方法のものにては8.2%、他の方法のものにては8.1%で、両者に差異はなく、著者等の調製方法にてもよいといえるようである。

(2) 次に、皮の鮮度がハイドロオキシプロリン含有量に影響するか否かを調べた。

比較的新鮮なヨシキリザメ皮を、20~22°Cに3日間放置し、水洗後再び48時間放置し、この皮からコラーゲンを調製し、ハイドロオキシプロリンを測定した。その結果、上記のような試料については、10.2%、新鮮なヨシキリザメ皮から調製したコラーゲンについては10.5%の結果がそれぞれ得られ、両者の間に殆んど差異がないようである。従つて、試料となるべき皮の鮮度については余りこだわる必要はないようである。

前記の如く、タラ皮コラーゲンについての著者等の結果がNEUMAN等のそれに一致しなかつた理由は、上記の実験からは何等の説明も得られないが、あるいはNEUMAN等の用いたタラと、著者等のそれとが種類等が異なるということ等にも原因するのではなからうか。

C 測定結果

得られた結果、即ち、各種魚皮コラーゲンのハイドロオキシプロリン含有量とその T_0 とについての結果を表記すると、第31表の如くである。ハイドロオキシプロリンについての結果は同一魚種の皮コラーゲンについて別個に塩酸分解を2回ずつ行つた。即ち、表中加水分解物(I)及び(II)は塩酸分解を別個に行つたものについての結果であり、なお、これらの値は同一分解物について2回の測定の平均である。

T_0 は出来るだけ鮮度のよい皮を冷水にて洗滌した後、常法に従つて測定した*。なお、種々のサメ皮コラーゲンについて、ハイドロオキシプロリン含有量を測定した結果を表記すると、第32表の如くである。

第31, 32表の結果から、各種魚皮コラーゲンのハイドロオキシプロリン含有量とその T_0 との関

* 前記のように(140頁)、著者等の方法にて測定した魚皮の T_0 は、その皮のコラーゲンの T_0 としてよいようである。

第 31 表 各種動物皮 コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量とその皮の熱収縮温度 (T_s)Table 31. Hydroxyproline content in the collagen and hydrothermal shrinkage temperature (T_s) of different animal skins.

試料番号 Sample No.	種 類 Species	ハイドロキシプロリン含有量, コラーゲンに対する % Hydroxyproline content, % of collagen			T_s , °C.
		加水分解物 (1) Hydrolyzate (1)	加水分解物 (2) Hydrolyzate (2)	平 均 Mean	
1	スケトウダラ Alaska pollack <i>Theragra chalcogramma</i>	8.0	8.3	8.2	38.1~38.6
2	ホツケ Atka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i>	8.5	8.5	8.5	39.3~39.8
3	アカガレイ Flathead flounder <i>Hippoglossoides dubius</i>	8.5	8.6	8.6	39.8
4	マダラ Codfish <i>Gadus macrocephalus</i>	7.7	7.7	7.7	40.0
5	ヤナギムシカレイ Flounder <i>Tanakius kitaharae</i>	8.7	8.8	8.8	42.9~43.3
6	マガレイ Small-mouthed sole <i>Limanda herzensteini</i>	8.8	9.0	8.9	43.5~44.2
7	アサバガレイ A kind of flounder <i>Lepidosetta mochigarei</i>	9.4	9.7	9.6	46.8~46.9
8	ヒラメ Japanese flounder <i>Paralichthys olivaceus</i>	9.5	9.2	9.4	48.6~49.1
9	サバ Japanese mackerel <i>Scomber japonicus</i>	9.5	9.8	9.7	49.8~50.0
10	ワラサ Yellowtail <i>Seriola quinqueadiata</i>	10.0		10.0	47.9~51.9
11	アジ Jack mackerel <i>Trachurus japonicus</i>	9.5	10.0	9.8	50.6~50.9
12	ウナギ Fresh water eel <i>Anguilla japonica</i>	9.4	10.1	9.8	52.9
13	ヨシキリザメ Great blue shark <i>Glyphis gaurus</i>	10.7	10.7	10.7	52.0~53.0
14	フナ Crucian carp <i>Carassius carassius</i>	11.4	12.8	12.1	55.1~57.0
15	コイ Carp <i>Cyprinus carpio</i>	10.9	11.1	11.0	55.9~58.2
16	長須鯨 Fin whale <i>Balaenoptera physalus</i>	10.2	11.0	10.6	57.0
17	金糸 Horny fibre of shark	6.9	7.4	7.2	60.0
18	牛 Cattle <i>Bostaurus avar domesticus</i>	12.6	12.4	12.5	62.9
19	牛皮ゼラチン Cattle hide gelatin	13.3	13.4	13.4	

第 32 表 種々のサメ皮 コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量

Table 32. Hydroxyproline content in the collagen of different shark skins.

試料番号 Sample No.	魚 種 Species	ハイドロキシプロリン, コラーゲンに対する % Hydroxyproline content, % of collagen	T_s , °C.
20	ユメザメ Akind of deep sea shark <i>Centroscymnus owstoni</i>	8.6	36.3~37.3
21	アブラツノザメ Dogfish <i>Squalus acanthias</i>	9.1	43.1~43.4
22	メジロザメ Ground shark <i>Carcharinus gangeticus</i>	9.1	52.0~53.0
13	ヨシキリザメ Great blue shark <i>Glyphis gaurus</i>	10.7	52.0~53.5
23	ニタリザメ A kind of thresher shark <i>Alopias profundus</i>	10.9	53.1~53.5
24	アオザメ Blue shark <i>Isurus glaucus</i>	10.4	53.1~53.5

係を図示すると第 23 図の如くなる。図に見る如く、両者の間には直線関係が存在するようで、これらの標本相関係数を計算すると、0.93 (危険率 1%) となり、明かに両者に正の相関があることが解る。従つて、コラーゲン中のハイドロキシプロリンは、各種コラーゲンの T_s の差異に関

係を有しているといえそうに思われる。この点については後に考察する。

2. 酸性アミノ酸含有量と T_s との関係

1に記載したように、各種コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量と、おのそのコラーゲンの T_s との間に正の相関関係を有することが認められ、このアミノ酸・コラーゲンの安定性に重要な役割をなすことが想像される。

KLOTZ はハイドロキシプロリン等の $-OH$ 基が酸性アミノ酸の $-COOH$ 基と水素結合を作つて蛋白質を安定させていると考えたが、最近 HUGGINS⁽⁶²⁾ 及び GUSTAVSON⁽⁶³⁾ はハイドロキシプロリンと結合を作つたコラーゲンを安定させているのは peptide 結合のカーボニール基 ($=C=O$) であると報告している。このように、ハイドロキシプロリンと水素結合を作る相手については、異つた説があるが、著者等は一応 KLOTZ によつて、ハイドロキシプロリンの相手と考えられている酸性アミノ酸について、各種の魚皮コラーゲン中の含有量を測定した。

A 酸性アミノ酸の定量法の吟味

酸性アミノ酸の定量法については、ペーパークロマトグラフィー⁽⁶⁴⁾、イオン交換樹脂法⁽⁶⁵⁾、アルミナ法⁽⁶⁶⁾その他種々の方法が報告されている。著者等は前記3法を種々検討したが、ペーパークロマトグラフィーは、濾紙上に展開したアミノ酸をニンヒドリンで発色させ、この呈色したものを抽出し、比色するのであるが、僅かな条件の変化によつても呈色度に変動が生じ、一定した結果を得るのに困難を感じた。イオン交換樹脂法は Amberlite IR4B を用い、種々条件を変えて酸性アミノ酸の交換を検討したが、交換は殆んど出来なかつた。

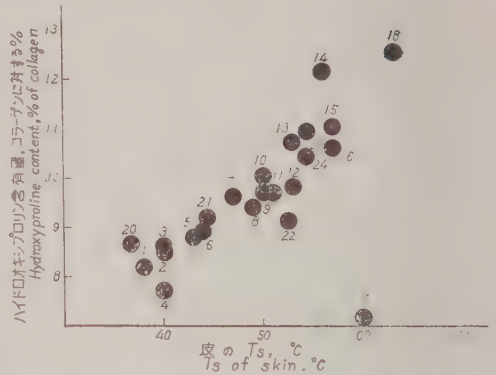
これ等2法に較べ、アルミナ法は操作も比較的簡単で、しかも、余り特別な試薬を必要とせず、かなり正しい結果が得られることが解つたのでこの方法を用いた。この定量法は CASSEL⁽⁶⁶⁾によつて報告されている方法に準拠して行つた。その方法の概略は次の如くである。即ち、コラーゲンを塩酸にて加水分解し、これを減圧下で加熱して脱塩酸を行い、この蛋白加水分解物の一定量を、予め用意したアルミナ柱に注ぎ入れる。このアルミナ柱は、pH 3.3 の醋酸塩緩衝液にて活性化したアルミナを経 2 cm、長さ 20 cm の硝子管に充填したものである。注入後 15 分間放置した後に充分水洗する。次に、このアルミナを硝子管よりピーカーにとり出し、これを 150 cc の 0.05 N 苛性ソーダ溶液にて処理し、アルミナに吸着している酸性アミノ酸を抽出する。この抽出物質の全窒素量を micro-KJELDAHL 法にて測定し、酸性アミノ酸を算出した。この際、グルタミン酸とアスパラギン酸の平均分子量を用いて計算を行つたので、もしも、両者の何れか一方のみが在存すると、約 5% の誤差が生じることになる。

純グルタミン酸及びアスパラギン酸をおのその 1 cc 中に 6 mg ずつ含有する混合液を作り、この液を用いて次の諸点を検討した。

(1) 上記混合液の各種一定量を用い、前記の定量法により、酸性アミノ酸の定量を行つた (第 33 表、A 参照)。

表記の如く、5 回試みた内 1 回は回収率 81.5% であつたが、他の 4 回は 96.2% 以上の回収率が得られた。

(2) 市販ゼラチンを 20% 塩酸と共に 48 時間、煮沸、加水分解し、酸性アミノ酸含有量を測



第 23 図 各種動物皮コラーゲンのハイドロキシプロリン含有量とその皮の T_s との関係
図中の数字は第 31 及び 32 表の試料番号に相当する

Fig. 23. Relation between hydroxyproline content in the collagen and T_s of different animal skins. Figures above or below the point correspond to the sample number in Table 31 and 32.

第 33 表 酸性アミノ酸定量法としてのアルミナ法の精度

Table 33. Accuracy of alumina-method for determining acidic amino acid.

A

試料中の酸性アミノ酸の計算値(窒素として), mg Content of acidic amino acid-nitrogen in sample, mg.	酸性アミノ酸の分析値 Analytical value of acidic amino acid	
	窒素として, mg Nitrogen, mg.	回 収 率 Recovery, %
0.52	0.50	96.2
1.08	0.88	81.5
2.09	2.09	100.0
4.18	4.12	98.6
6.27	6.20	98.6

B

用いたゼラチン加水分解液中の酸性アミノ酸含有量(窒素として), mg Content of acidic amino acid-nitrogen in gelatin-hydrolyzate applied, mg. (a)	添加した酸性アミノ酸量(窒素として), mg Nitrogen of acidic amino acid added, mg. (b)	a+b の測定値, mg Analytical value of a+b, mg.	回収された b Recovery of b	
			mg.	%
1.94	2.25	4.15	2.21	98.3
2.52	2.25	4.64	2.12	94.2

定したが、その値は 18.0 % で文献値 (17.8%)³⁹⁾ とよく一致した。

(3) 上記のゼラチン加水分解液に既知量の酸性アミノ酸を添加し、上記定量法による回収率を検した(第 33 表, B 参照)。

表記の如く、平均 96 % を回収出来た。

B 測定結果

ハイドロオキシプロリンを定量したものと同種の試料について、前記の分析法によつて酸性アミノ酸含有量を検した。得た結果は第 34 表の如くである。

この結果に見られるように、マガレイ、サバ等の一、二の魚皮を除いては各魚皮間の酸性アミノ

第 34 表 各種動物皮コラーゲン中の酸性アミノ酸含有量

Table 34. Content of acidic amino acid in the collagen of different animal skins.

種 類 Species	酸性アミノ酸含有量, コラーゲンに対する % Content of acidic amino acid, % of collagen			T, °C.
	加水分解物(1) Hydorlyzate(1)	加水分解物(2) Hydorlyzate(2)	平 均 Mean	
ズケトータラ Alaska pollak	18.9	18.1	18.5	
ホツケ Atka mackerel	16.8	16.5	16.7	40
アカガレイ Flathead flounder	17.3	16.5	16.9	//
マダラ Codfish	18.6	19.2	18.9	//
ヤナギムシガレイ Flounder	16.5	17.0	16.8	43
マガレイ Small-mouthed sole	13.2	14.0	13.6	44
アサバガレイ A kind of flounder	18.6	19.0	18.8	47
ヒラメ Japanese halibut	16.5	15.5	16.0	49
サバ Japanese mackerel	15.2	14.4	14.8	50
ウラサ Yellowtail	20.4	19.5	20.0	//
アジ Jack mackerel	17.9	17.9	17.9	51
ウナギ Fresh water eel	—	18.5	18.5	53
ヨシキリザメ Great blue shark	15.3	15.5	15.4	//
フナ Crucian carp	20.2	19.0	19.6	56
コイ Carp	18.6	19.1	18.9	57
長須鯨 Fin whale	15.7	16.4	16.1	//
金糸 Horny fibre	19.1	19.7	19.4	63
牛 Cattle	16.4	16.9	16.7	60
ゼラチン Cattle hide glatin	17.8	17.8	17.8	

量量に余り差異がないようである。即ち、ハイドロオキシプロリンの場合に認められたような T_g との相関関係は酸性アミノ酸に於ては存在しない。

従つて、著者等の実験からは、Klotz の考えたハイドロオキシプロリンと水素結合を作る相手が酸性アミノ酸であるという説を直接支持できるような結果は得られなかつた。

4—V 考 察

第 28 表に記載したように、魚皮コラーゲンの T_g は、すべて獣皮のそれよりも低く、また、これらの T_g は、その種類によつて異り、コイ、フナのように T_g が獣皮のそれと殆んど同様で、60°C 以下のもつから、カレイ類のように、40°C 以下のもの迄種々様々である。

なお、魚皮コラーゲンの T_g は腐敗、自家消化、塩蔵あるいは石灰漬等によつて変化し、また、これを水浴中にて加熱する際の条件によつて、異つた T_g (あるいは熱収縮現象) をあらわす。

これらの事実は、実用上からも理論上からも興味深いことである。

著者等は先づ上記のように、各種コラーゲンの T_g が種々様々に異なるのは、どのようなことに原因するかということについて考察を試み、更に、このように動物皮の種類によつて T_g が異なること及びこの T_g が種々の処理によつて変化することについて、魚皮の製革及び製膠という立場から考察した。

(1) 魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの T_g の差異の生じる原因について 魚皮コラーゲンは獣皮コラーゲンに比して、前記の如く熱により収縮しやすいのみならず、酵素、鞣剤等により作用されやすく、また、これを電子顕微鏡下にて見ると、集合体の微細構造が前者の方が粗であることである³²⁾。これら両種のコラーゲンにこのような差異の生じるのは、前者が後者に比して、分子間の側鎖結合(水素結合による)が少ないためであるといわれ、この水素結合は peptide 結合の間に作られていると最近まで考えられていた¹⁴⁾。

然し、コラーゲン分子間に水素結合が peptide 結合において生ずるという直接の証明はなく、また、上記両種コラーゲンに peptide 結合が同程度存在するにもかかわらず、それによる水素結合の生成に、何故差異を生じるかということに対しても、説明が与えられていない。

Klotz によると、ハイドロオキシプロリンの OH 基が酸性アミノ酸の COOH 基と水素結合を作り、蛋白質を安定させているとのことであり、また、このアミノ酸はその特殊な分子構造のため、polypeptide 鎖に折れ曲りを作り、分子構造の安定性に影響することも考えられるもので、これらのことと著者等の 4—IV にて報告した結果、即ち、各種動物皮を原料とするコラーゲンのハイドロオキシプロリン含有量は、そのおのおののコラーゲンの熱に対する安定性 (T_g) に比例するという結果と併せ考えると、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンにおける分子間の粗密、従つて、それら両者の性質(耐熱性等)の差異はハイドロオキシプロリンの OH 基と他のある種の側鎖との間に生ずる側鎖結合の多少によるものでありそうに考えられる。なお、このように、ハイドロオキシプロリンにより側鎖結合が出来る、この結合の多いもの程 polypeptide 鎖が接近させられ、従つて、隣接した peptide 結合の間により多くの水素結合が生じるとも考えられる。

著者等は Klotz の考えに従つて、ハイドロオキシプロリンと結合を作る相手と考えられる酸性アミノ酸につき、その含有量を各種コラーゲンについて分析したが、Klotz の考えを直接支持し得るような結果は得られなかつた。ハイドロオキシプロリンの結合相手としては最近 GUSTAVSON, HUGGINS 両氏により peptide 結合のカーボニール基であると報告されている。

なお、最近 JACKSON⁴⁷⁾ は腱の結締組織の基質であるコンドロイチン硫酸がこの組織の耐熱性に関係することを認め、多分これはコンドロイチン硫酸がコラーゲンの polypeptide 鎖の束を結合さ

* 各種コラーゲンの熱に対する安定性の差異は、このように分子内部構造の差異によると考えられるが、魚皮の結締組織が獣皮のそれに比して遙かに簡単なものであり、著者等の如く、 T_g (熱に対する安定性の指標) の測定を単繊維について行っていない場合には、このような組織の差異が T_g の高低に影響したとも一応考えられる。然し、魚皮同士の間でも T_g はかなり異り、かつ組織の異なるコイ皮の T_g と兎皮の T_g が大約同様であるということ等を考えると、繊維組織の状態は、 T_g の高低に関係がないようである。

せているためであろうと述べている。従つて、魚皮と獣皮との耐熱性の差異についてコンドロイチン硫酸の影響ということ を考慮する必要もあると考えられる。また、タラ皮コラーゲンのセリン及びスレオニンが牛皮コラーゲンのそれよりも多いということ⁴²⁾も検討されるべきものと思うが、少なくとも本実験の結果からコラーゲンの分子間結合にヒドロキシプロリンが重要な役割をなし、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとの性質(熱等に対する)の差異に重要な関係を有しているといえそうに思われる。

なお、第 31 表に併記したように、サメ鱗の金系^{*}が耐熱性の高いものである割合にヒドロキシプロリンを少量しか含有しないということは、このものが多量のチロシンを含有するという土屋⁴³⁾の結果と併せ考えると興味あることと思われる。

(2) T_g という立場から見た魚皮製革方法について 既に度々記すことであるが GUSTAVSON は皮コラーゲンの T_g の高低が、皮を構成しているコラーゲンの polypeptide 鎖の間の側鎖結合の多少に基くもので、かつ、コラーゲンに鞣剤、酵素等が作用する際には、この側鎖結合の少ないもの程容易に作用すると考えている。もし氏の考えが事実であるならば、 T_g の低いものは、高いものよりも鞣剤と反応しやすく、酵素によつて消化されやすいということになる。従つて、 T_g が獣皮よりも低く、かつ、種類によつて T_g が多種多様である魚皮においては、それらを製革する際に、その皮の T_g を考慮して行うことが必要と思われる。たとえば、戻し処理(ケラチン、エラスチン等をのぞくことを目的としてトリプシン製剤で皮を処理する作業)に際して、 T_g の高い、従つて、コラーゲンの polypeptide 鎖の間に側鎖結合が多いと考えられる牛皮等にては、トリプシンにて 40°C 附近で処理しても、コラーゲンが消化されるようなことはないが、 T_g が低い、従つてそのコラーゲンに側鎖結合の少ないと思われる魚皮は、上記のような温度(40°C 前後)で処理すると、コラーゲンが分解され、銀浮^{**}を生じ、また時には弾力性のないいわゆる腰のない革となる。魚皮の中でも比較的 T_g の高いヨシキリザメ皮にては、上記の消化温度を 30~35°C にて行うことが出来るが、 T_g の低いアイザメ皮及びタラ皮等にては、30°C 以上にすることは危険である。このことについては第 6 章にて詳細に報告する。

牛皮のように、そのコラーゲンが側鎖結合を多く有するものは、石灰漬により、ある程度側鎖結合を開裂させて、鞣剤との結合を促進させることも必要のように考えられるが、魚皮のように、そのコラーゲンにもともと側鎖結合が少く遊離の極性基が多量に存在すると考えられるものは、上記のような意味で石灰漬を行う必要はなく、石灰漬は、夾雑蛋白質の除去ということを目的として行われるべきであろう。

鞣製に際し、その初期に急激な鞣しを行うことは避けるべきで、特に細工物、靴甲皮のような薄物革を目的として革が鞣される場合には、先ず収斂性の弱い稀薄な鞣製液に浸漬して、鞣し始めることが必要である。もしも、皮を最初から収斂性の強い濃厚な鞣製液に浸漬すると、皮繊維の表面が急激に鞣され、繊維内部へ鞣剤が浸入し難くなり、鞣製が不十分になる。このような皮は柔軟性を欠いている。而して、コラーゲン分子の極性基が側鎖結合をなして相互に封鎖し合う場合には、遊離の極性基の場合よりも鞣剤と結合しがたいといはわれている⁶⁰⁾。従つて、魚皮を牛皮と同様な鞣液で鞣製すると、牛皮では前記のような表面における急激な鞣しの生じない場合にも、魚皮では牛皮よりも遊離の極性基が多いと考えられる(T_g が後者より低いことから)ので、この初期において表面に過度の鞣しの生じる憂いが多い。従つて、魚皮は牛皮よりも収斂性の弱い稀薄な鞣液で鞣製を開始することが必要と思われる。このことは T_g の高い魚皮と低い魚皮との間にては、同様のことが考えられる。

著者等は上記した種々の事項を注意しつゝ、 T_g が約 43°C でクロム鞣しが困難であるといわれているアイザメ皮を酸脱鱗し、一浴クロム鞣しを行い、良好な革を作ることが出来た。

* これを構成する蛋白質は在来 elastoidin (土屋等はこれを selachin と改称した) と称されている。

** 銀面層のすぐ下のコラーゲン繊維は、比較的酵素等に作用されやすいものといわれ、この繊維が侵されると、銀面層が真皮からはなれる。このような状態を「銀浮」と称し、革にとって致命的な損傷の一つである。

T_g の立場から、魚膠の製造について一応考えてみると、次のようなことがいえる。即ち、諸研究者²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾の実験によると、 T_g の高い皮ほど良好な膠（ゼラチン）を生成するようであり、従つて、魚皮を膠原料とする際には、 T_g の高い皮を選ぶのがよいと思われる。また、大谷²⁹⁾の結果によると、サメ皮を 60°C にて熱抽出して得られたゼラチンのゼリー強度は、 50°C にて熱抽出した場合のそれに比して僅かに $1/3$ 程度であり、従つて、魚皮から熱抽出する際には、原料皮の T_g を考慮し、高温過ぎぬよう操作することが必要である。

更に、皮の T_g の高低は、その皮の製革及び製膠方法を指示するものと考えられる。即ち、北海道、東北方面の冷水及び深海の冷所に棲息する魚類の皮（ T_g の低いもの）は、製革及び製膠原料として適当なものではあるが、これらを製革あるいは製膠する際には慎重な注意が必要であり、一方、南方海面の上層の温水を游泳するサメの皮等（ T_g の比較的高いもの）は、製革にも製膠にも、魚皮としては良好な原料と考えられる。

なお一方、サメ皮の T_g は腐敗、自家消化、塩蔵及び石灰漬等にもなつて低下し、この T_g の低下は、コラーゲンのある種の分解を意味するものと考えられるから、これを用い、その皮の鮮度を推察することが出来（これについては第7章に記載）、また石灰漬操作の進行状態を管理するのに役立つように思われる。

牛皮にては石灰漬すると、 T_g は低下する⁵⁰⁾が、石灰を皮からのぞくと、 T_g は石灰漬前に近い値に回復する⁵¹⁾ようである。然し、ヨシキリザメ皮では、石灰漬後完全に石灰を除去しても、なお、石灰漬前に比して T_g が低下し、特に夏季、即ち日数の増加とともに低下する。夏季に15日間漬したものの（ $T_g = 39^{\circ}\text{C}$ ）は皮が軟弱で、皮質が脆弱であつた。上記の結果及び第22図を参照すると、ヨシキリザメ皮等の石灰漬は、この皮の T_g がいかに低くとも、 45°C 以下にならぬよう操作することが必要と思われ、従つて、ヨシキリザメ皮は夏季にて5日間、春秋季にて2週間を越えてはならない。

第 5 章 サメ皮の膨潤

乾皮を水に浸漬すると吸水し、容積、重量等を増加し、もとの生皮と殆んど同様な状態になることが広く知られている。このように、水によって膨潤する現象の本質は未だなお詳細な点において不明であるが、皮においては、先ず繊維束間の比較的広い間隙に水が滲透し、この水が毛細管現象により繊維束内の狭い間隙に滲透し、繊維の表面に吸着し、更には、コラーゲンの微細構造中に滲透し、その一部はコラーゲン分子と結合していると考えられている。

このようにして生ずる膨潤は、浸漬した液の水素イオン濃度によって著しく影響され、牛皮は pH 4~7⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾ にて最小の膨潤をしめし、pH 2.5⁷²⁾ 及び 12⁷³⁾⁷³⁾⁷⁴⁾ 附近にて最大の膨潤をあらわす。

PROCTOR, LOEB⁷⁵⁾、清水⁷⁶⁾等は酸による皮(コラーゲン)の膨潤の増大を DONNAN の膜平衡の理論によつて説明しているが、酸膨潤(酸によつて生ずる膨潤)には酸の陰イオン⁷⁷⁾、酸の分子効果⁷⁸⁾及びコラーゲン分子の内部結合⁷⁹⁾等も影響するようであつて、DONNAN の理論のみにては説明出来ないようである。

皮の膨潤は、生皮の保存及び製革作業に深い関係のあるものである。即ち、皮が細菌によつて毀損される程度は、その皮の水分含有量に関係し、乾燥、塩蔵等は、皮の水分を少くすることによつて、細菌の繁殖を阻止しているのである。また、鞣液に生皮を浸漬する際の生皮の膨潤度の大小は、鞣剤の結合を左右するものである⁸⁰⁾。即ち、皮が膨潤すると、繊維及び微細構造の空間が拡大し、比較的分子量の大きい鞣剤の滲透を容易にする⁸¹⁾。靴底革の如く、多量の鞣剤を皮に吸収させる必要のあるものは、膨潤の大きい状態にて生皮を植物タンニン鞣液に浸漬するが、余り鞣剤の吸収の必要でない靴甲革のようなものの場合には、生皮は膨潤の小さい状態で鞣液に浸漬する。植物タンニン鞣液が醗酵して酸を生じ、過度に酸性となり、皮が異常に膨潤して業者を悩すこともある。また、製革作業においては、種々の目的にて生皮を種々なる pH 値の液にて処理するが、この際その液に生皮を浸漬すると、生皮が過度に膨潤する場合がしばしばある。このような際には、この液に食塩等を添加して膨潤を低下させている。

このように、膨潤ということは、製革作業上重要な役割を有しているものであり、特に、魚皮は、酸に対して鋭敏で、容易に侵されるといわれているが、この点についての研究は少く、越智⁸²⁾清水⁸³⁾、大城⁸⁴⁾がその一端を観察しているのみである。

著者等はサメ皮の膨潤状態を牛皮の場合と比較しつつ検討し、また、魚皮において特に重要であると考えられる酸膨潤がいかんにして阻止出来るか、また、牛皮等にては全く実験の必要のないと考えられるような濃厚な酸溶液中における生皮の行動もサメ皮脱鱗処理という立場から研究した。なお、皮の膨潤として、酸膨潤とともに当然考えられるアルカリ膨潤についても調べた。

5-1 膨潤度の測定法

一般に膨潤度を測定するには、試料の容積、あるいは重量の変化を検する場合が多く、著者等は皮の重量の変化によつて測定した。皮を酸性溶液に浸漬した際に認められる重量変化が、水分の減少のみによつて生じる場合にはその重量変化から直に膨潤度の変化を知ることが出来る。然し、サメ皮を酸液に浸漬すると、ある pH 値においては膨潤を生じるとともに、比較的少量の反質が溶出し、従つて、その重量変化は、たゞ単に水分のみならず、皮質自身も関係し、このような場合には皮の重量変化をもつて直ちに膨潤度の変化とすることは正しいことではない。

皮質が溶出する場合には、厳格な意味での膨潤度を測定するには、水分含有量を測定すべきであり、また、重量変化から膨潤度を知らうとするならば、その際の皮質の溶出量を勘案すべきである。本実験においても皮質の溶出する場合が認められたが、多くの場合皮重量の変化が皮質の溶出量の変化よりも遙かに大であるから、この皮重量の変化は、主として水分の変化に由来するものと考

えられる。従つて、一応この重量の変化から、膨潤度の変化する傾向を知り、また相互を比較することは出来ると思われる。また、後記の如く、サメ皮の膨潤を研究するためには、多くの試料について実験することが必要であるので、本研究においては皮質の溶出量を考慮せず単に重量の変化のみを検して膨潤度の変化とした。即ち、酸液に浸漬する直前の皮重量を基準（100）として、浸漬液の皮重量をあらわし、これをもつてその皮の膨潤度とした。

1. 方法の吟味

A 浸漬後の水切り

液に浸漬した皮を秤量する際には、水切りすることが必要であり、この方法には色々あるようであるが、著者等は皮の表面を乾いた濾紙にて軽く拭う方法を用いた。この方法にて同一試料を5回測定した結果は、一試料にては 0.420~0.435 g, 他試料にては 0.865~0.875 g であった。

B 試料片の厚さ

試料片は、大約 2cm 平方のものを用いたが、膨潤度は、試料片の厚さに影響され、著者等がサメについて行つた一実験（浸漬条件：pH 3.7, 17.4~18.8°C, 24時間）によると、皮の厚さが 2.5 倍になると、膨潤度が約 190 から約 140 に低下した*。従つて、試料は出来るだけ厚さの等しいものを用いるべきである。然し、サメ皮から一定の厚さの試料を数多く揃えるということは困難であるから、試料を生皮から切り取る際にこの点を考慮し、生皮を一定の大きさに分割し、各処理条件に対し試料が平均するように、この分割した切片から選びとつた。また試料の数は出来るだけ多く用いた。

C 浸漬時間

ある条件下における膨潤度を調べる場合には、その条件下にて平衡に達した際の値を知ることが最も望ましい。然し、サメ皮の酸膨潤にては、中庸な膨潤をあらわす pH 3.5 前後にては平衡に達するには4日以上を要する。一方、著しく大なる膨潤を生じる pH 2~2.5 の場合には、24 時間にてはもろうじて秤量し得るほどに膠化し、48 時間にては全く秤量が不可能なほどに膠化、分解する。従つて、24 時間以上浸漬することは、このような場合には意味がないことになる。また、pH 4 前後の膨潤の少ない場合には 24 時間にて殆んど平衡に達する。

これらの理由から、膨潤の傾向あるいは比較値を求める場合の多い本研究にては、一応 24 時間と 48 時間の膨潤を測定することとした。

2. 著者等の測定方法

上記の吟味に従つて、著者等は本研究における皮の膨潤の測定方法を次の如く行つた。生皮を水洗し、次に蒸溜水に暫く浸漬した後に、これを 2cm 平方に分割し、部位による誤差を避けるように試料を採取し、試料は出来るだけ数多く用い、その一片ずつを濾紙にて軽く拭つて秤量し、これを約 100 倍量の酸液(多くの場合、トルオール、クロロホルムにて防腐)に浸漬し、20°C 前後にて 24 時間浸漬した後に取り出し、水切りして、秤量した。浸漬前の重量を 100 として浸漬後の重量をあらわし、これをもつて潤膨度とした。次に浸漬を新たにして、再び前同様に 24 時間浸漬し、48 時の潤膨度を測定した。なお、処理液の pH 値はキンヒドラノ甘汞電極にて測定し、溶出量の多い場合は、蛋白誤差を考慮して出来るだけ短時間内に測定を行つた。皮を浸漬する直前及び皮を浸漬し膨潤度を測定した直後の各液の pH 値を測定したが、測定値として用いたのは後の値である。中性に近づく、浸漬前後における pH 値の移動が次第に大になるようであるが、浸漬する皮重量を使用する液量に比してかなり (1/100 以下) 少くすると、この移動は少くなつた。著者等は皮の 100 倍量の液を用いた。なお、アルカリ性側における pH 値の測定は水素-甘汞電極を用いた。

5-Ⅱ 酸性溶液におけるサメ皮の膨潤

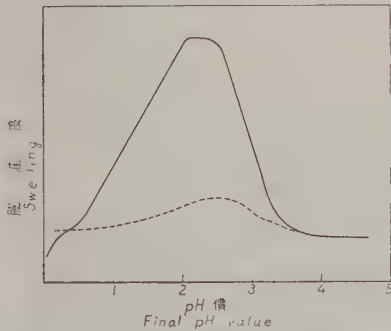
一般に魚皮は酸に弱いといわれ、また特にサメ皮はその鱗をのぞくための酸処理を行うことが必

* 他の試料について同様の実験を行つたが、浸漬 24 時間後では厚さの影響が大で 125~175 の範囲にあつたが、72 時間後には 200~220 の範囲に集つた。このように、長時間浸漬すると厚さの影響が少くなるが、後記の理由から本実験にては、浸漬時間は 24 時間と 48 時間を選んだ。

要であるので、サメ皮に対する酸の作用を知ることは是非とも必要である。

先ず、著者等は主としてヨシキリザメ皮を用い、酸膨潤と pH 値との関係を調べた。サメ皮について在来行われたこの種の研究は、膨潤度のみが測定されているが、著者等は後記のように、皮質の分解の程度を知るために、膨潤度を測定するとともに、溶出窒素量を測定した。

牛皮においては、pH 4—⁷⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾⁷³⁾にて最小の膨潤をしめし、pH 2.5⁷²⁾⁷³⁾にて最大膨潤をしめた後、酸濃度の増加とともに膨潤は低下し、その後一定の膨潤を保ち、更に酸濃度が増加すると、蒸留水中における場合よりも膨潤が減少すると報告されている⁸²⁾。



第 24 図 皮の膨潤度と pH 値との関係の模型図
直線、サメ皮；破線、牛皮

Fig. 24. Schematic diagram of the swelling degree of skin as a function of pH value. Full line, shark skin ; broken line, cattle hide.

サメ皮の酸膨潤は大約牛皮のそれに似ているが、その状態を模型的に図示すると、第 24 図の如くである。

図示の如く、酸性が強くなると膨潤が増大し、ある pH 値にて急激に膨潤が増大し、最高膨潤に達し、更に酸性が強くなると膨潤は低下する。その後、ある pH 値の範囲にて一定の膨潤(水中におけるとほぼ等しい)を保ち、更に酸が濃厚になると、膨潤の減少というよりもむしろ皮質の分解による重量の減少があらわれるようである。

かくして著者等は、サメ皮の酸性溶液における膨潤を次の 4 つに分けて報告する。

1. 酸膨潤が開始される pH 値
2. 急激に酸膨潤が増大する pH 値
3. 最高膨潤のあらわれる pH 値
4. 濃厚な酸液における皮の行動

1. 酸膨潤があらわれ始める pH 値

サメ皮から 2 cm 平方の試料片を切り取り、これを種々の pH 値(約 3~5)の塩酸溶液に浸漬(20°C, 24 時間)し、その膨潤状態を検した。

用いた試料は次のような経歴の異つた 5 種類の試料(合計 8 枚の皮)である。

1. 鮮度良好な皮
2. 鮮度不良な皮
3. 塩蔵後水洗した皮
4. 3~5°C に 35~40 日間冷蔵した皮
5. (3) の如く冷蔵した後防腐剤を添加、室温に 8 日間放置した皮

これらの皮を充分水洗した後、実験に用いた。なお、鮮度良好なものとして用いた 2 枚の中、1 枚がアオザメ皮である以外、他の 7 枚はすべてヨシキリザメ皮である。得た結果は第 25 図の如くである。

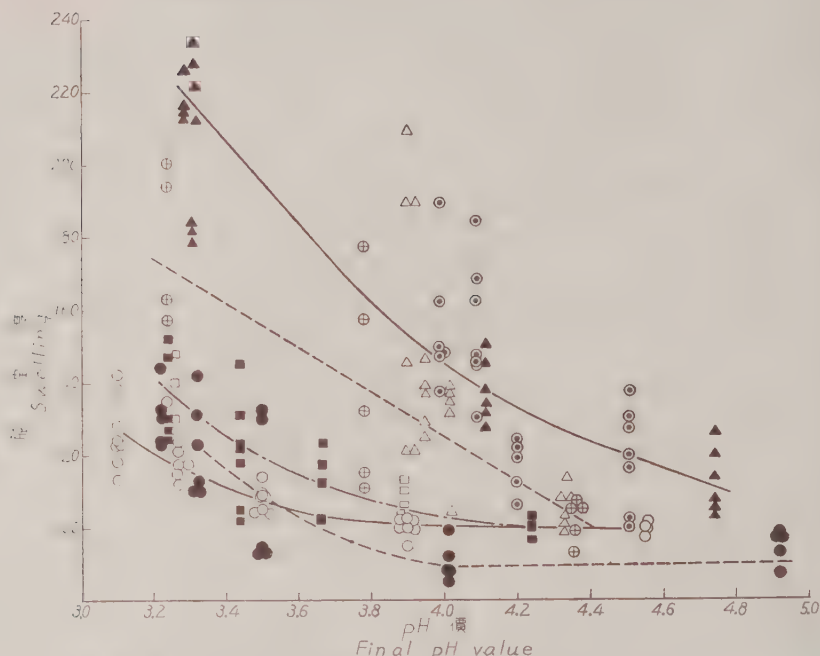
測定に用いた 8 枚のうち鮮度の低下していた試料は、pH 4.5 よりも大なる pH 値にてすでに膨潤が増大し、即ち、酸膨潤があらわれたが、鮮度の良好な皮は、pH 3.5 以下にて初めて膨潤が増大した。他の 4 枚は pH 4~4.5 にて膨潤が増大し始めた。

なお、酸膨潤があらわれる附近、あるいはそれよりやや低い pH 値(3~4.5)におけるサメ皮の膨潤は、第 24 図に見る如く、鮮度のよいものは鮮度の悪いものより小である。

このように、皮の経歴によつて酸膨潤の始まる pH 値が異り、また、その膨潤度に差異を生じるが、このような現象のあらわれる原因については後で考察する。

2. 酸膨潤が急激に増大する際の pH 値

前記の如く、酸膨潤を開始したサメ皮は、更に pH 値が低下すると、pH 3 附近にて膨潤が急激に増大する。酸膨潤の開始される pH 値は、試料によつて異つていたが、酸膨潤が急激に増加する pH 値は、試料にて差異が認められるが、大約 pH 3 前後である。代表的のものを 1、2 図示する。



第 25 図 サメ皮における酸膨潤と pH 値との関係 (pH 3~5 における)

○, 新鮮 (試料 A); ●, 新鮮 (試料 B); ▲, 不新鮮; □, 50 日間塩蔵後水洗;
■, 55 日間塩蔵後水洗; ⊕, 35 日間冷蔵; ⊙, 40 日間冷蔵;
△, 35 日間冷蔵後更に 22°C にて 8 日間 (防腐剤添加) 貯蔵

Fig. 25. Influence of history of shark skin on pH value, below which the skins become increasing swollen.

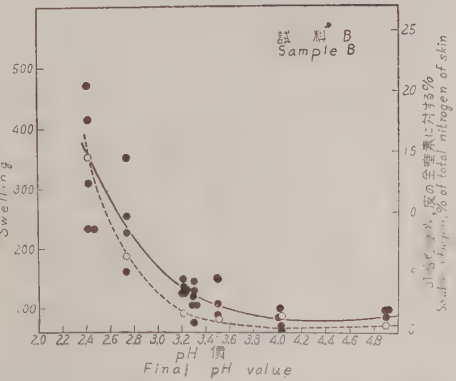
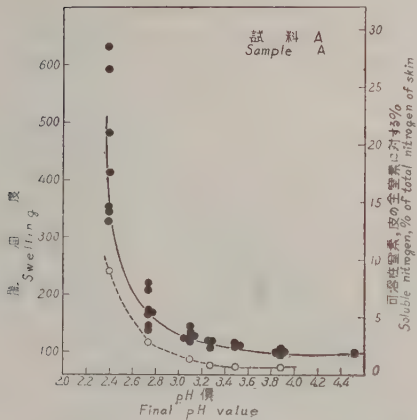
○, fresh (sample A); ●, fresh (sample B); ▲, stale; □, washed after 50-day-salting;
■, washed after 55-day-salting; ⊕, stored for 35 days in cold; ⊙, stored for 40 days in cold; △, stored for 35 days in cold, then for 8 days at 22°C. with toluol and chloroform.

と第 26 図の A, B, C, の如くである。

図の溶出窒素について次に若干考察してみる。

牛皮については pH 値がかなり低下 (1.0 以下) しないと可溶性窒素があらわれないとのことであるが、サメ皮は第 26 図に示したように、pH 3 前後にて既に可溶性窒素があらわれ、その溶出量は、pH 値のその後の低下とともに急激に増加する。従つて、第 26 図に見られるように、これら可溶性窒素量は、膨潤度と平行している。

著者等はこのように、皮の膨潤度を検するとともに、溶出窒素量を測定したが、これは皮質 (コラーゲン) の分解程度の指標になるものと考えて行つた。このように考えた理由は次のようである。即ち、前記のようにサメ皮は、その浸漬液の pH が大約 3 以下になると、可溶性窒素量が急激に増加するが、かかる酸性溶液中に溶出してくる窒素化合物はコラーゲンの膠化分解したもの及び夾雑する可溶性窒素化合物であると考えられる。著者等の実験によると、ヨシキリザメ生皮中にはアルブミン・グロブリン区窒素 0.11~0.17%, ミューシン態窒素 0.04~0.06% が存在している。而して、本実験に用いたサメ皮は、すべて充分に水洗したものであるから、血液及び体液は大部分除去されていると考えられ、著者等が水洗皮について水溶性窒素及び 2~10% 食塩水可溶性窒素を測定した所、おのおの、皮 100 g あたり 10~30 mg 及び約 50 mg であつた。これら水洗皮に残存する可溶性窒素化合物のうち水溶性のものは、pH 値の高い場合にもあらわれるものであるから、著者等が問題としているような酸性になると始めて皮から溶出してくる窒素化合物には無関係のものである。また、グロブリンの如く、非水溶性で、微酸性液に溶解するものは、上記の実験結果に影響することが考えられるが、動物性グロブリンが pH 4.5 にて溶出する場合と異つて、著者



第 26 図 サメ皮における酸膨潤及び可溶性窒素 (pH 2~5 における)

●, 膨潤度; ○, 可溶性窒素

Fig. 26. Showing pH value, at which the swelling and soluble nitrogen of shark skin abruptly increased.

●, swelling; ○, soluble nitrogen.

等がサメ皮を酸液に浸漬した際に認められた窒素は pH 3.0~3.2 にて急激に増加すること、水洗皮中に残存するアルブミン・グロブリン区窒素は、皮 100 g あたり 50 mg 以下であること、及び可溶性窒素があらわれるようになると、皮が膠化し、その表面が粘稠性を帯びること等を併せ考えると、たとえばグロブリンが酸性溶液中にあらわれるとしても、昔者等の実験において溶出窒素と称しているものは、殆んど皮の主要成分であるコラーゲンが分解溶出したものと考えられる。かくして、著者等はこの溶出窒素量をもつて皮質の分解程度の指標とした。

3. 最大の酸膨潤をあらわす pH 値

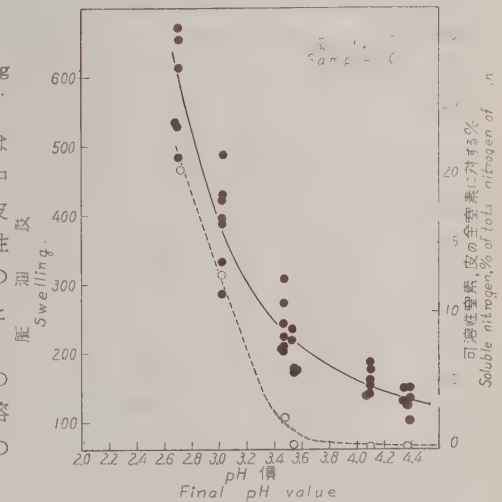
前実験において認められるように、pH 4 前後にて開始されたサメ皮の酸膨潤は、その後 pH 値の低下とともに増大し遂には極度に膨潤し、更には皮質が分解していわゆる解膠現象をあらわす。

牛皮は、pH 2 附近にて最大膨潤をあらわすが、解膠することなく⁸³⁾、更に pH 値が低下するとその膨潤度が減少することが認められている^{72, 73)}。LOEB⁷⁵⁾、清水⁷⁶⁾によると、このような pH 値の低下によつて生じる膨潤度の低下を DONNAN の膜平衡によつて説明している。もしもこれが事実であれば、サメ皮の如く、ある強さの酸性溶液にて極度に膨潤し、著しい解膠現象をあらわすものも、pH 値が更に低下すると、その膨潤度が減少すると考えられるが、サメ皮に最高膨潤があらわれる pH はどの位のところであろうか。この点に関し次の実験を行つた。

前諸実験と同様に、採取、秤量したヨシキリザメ皮の試料片を種々の濃度の塩酸 (pH 0.2~2.8)、硫酸 (pH 0.6~5.8)、燐酸 (pH 1.3~4.1) あるいは醋酸 (pH 1.9~4.8) の各溶液に浸漬し (20°C)、24 時間後に皮の重量、液中の窒素量及び液の pH 値を測定した。更に液を新たにして 24 時間 (合計 48 時間)、20°C に放置し、前同様の事項について測定した。得た結果は第 27~30 図の如くである。

A 塩酸、硫酸及び燐酸による膨潤

第 27~29 図に見る如く、浸漬 24 時間後においては塩酸、硫酸及び燐酸はすべて pH 2.0 前後に最大膨潤をあらわし、48 時間後には、塩酸及び硫酸にては、最大膨潤はほぼ中性側に移動するよ



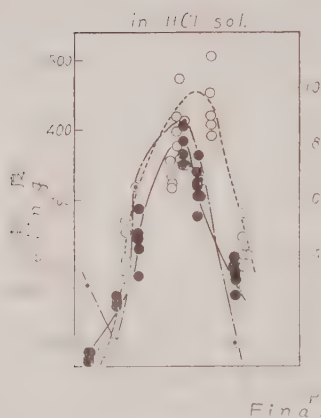


Fig. 27.

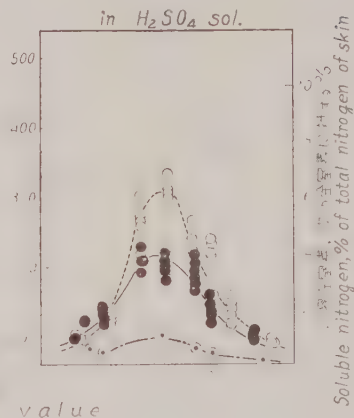


Fig. 28.

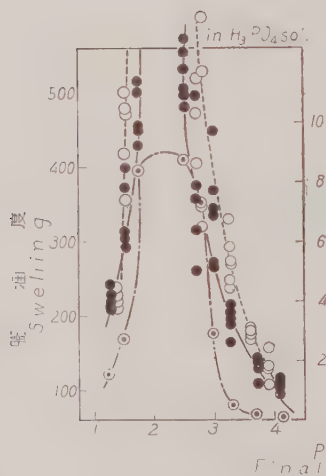


Fig. 29.

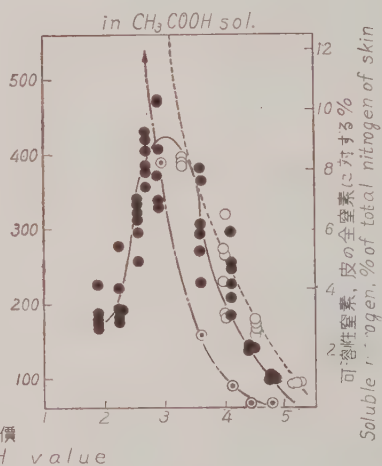


Fig. 30.

第 27~30 図 サメ皮に最大酸膨潤があらわれる pH 値 (酸の種類の影響)

●, 膨潤度 (20°C にて 24 時間浸漬後); ○, 膨潤度 (20°C にて 48 時間後); ◎, 可溶性窒素 (20°C にて 24 時間浸漬中に生じた)

Fig. 27~30. Effect of pH value of different acid solution upon the swelling and soluble nitrogen of shark skin.

●, swelling after 24-hour-immersion at 20°C. ; ○, swelling after 48-hour-immersion at 20°C. ; ◎, soluble nitrogen after 24-hour-immersion at 20°C.

うである。燐酸の場合、48 時間後には pH 2~2.5 において、皮は著しく膠化し、その最大点を知ることが出来なかつた。

pH 0.5~0.6 (塩酸及び硫酸) においては、殆んど酸膨潤が認められず生皮と殆んど同様の外観を呈していた。

塩酸及び硫酸溶液における溶出窒素量の消長は、膨潤の場合と同様の傾向をあらわし、その最大値は pH 2 前後で、更に酸性度が増加すると pH 0.5 附近にて最小値をしめし、その後再び増加する。燐酸の場合も大約同様である。

B 醋酸による膨潤

GUSTAVSON⁷⁸⁾ は牛皮の膨潤についての実験において、醋酸が強酸と異つた状態をあらわし pH 2

定した。

得た結果は第 32 図右端の如くである。

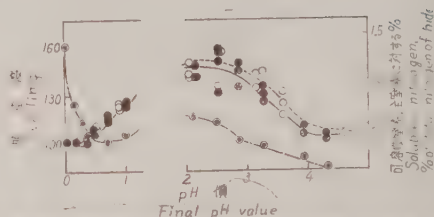
24 時間と 48 時間とにて大差なく、pH 4 前後より膨潤を認められ、pH 2.5 前後にて最大膨潤をあらわす。この牛皮は、サメ皮に比して厚いものであるが、その膨潤度は、後者のそれに比し非常に小である。

品、重量比は、本実験条件下に於いては、この場合極く少量である。

2. 高濃度塩酸液における牛皮の行動

次に、pH 1.0 以下の高濃度塩酸液を用いて実験した。得た結果は第 32 図左端の如くである。

牛皮においてもサメ皮の如くと同様に pH 0.5 附近において牛皮と同様な外観を呈し、その可溶性窒素の少いことと併せ考えると、牛皮が pH 0.5 附近にて非常に安定のように思われる。



第 32 図 塩酸溶液中における牛皮の酸膨潤及び皮質の溶出
●, 20°C, 24 時間後膨潤; ○, 20°C, 48 時間後の膨潤
◎, 20°C, 24 時間後の可溶性窒素

Fig. 32. Effect of pH value upon the swelling and soluble nitrogen of cattle hide.

●, swelling after 24-hour-immersion at 20°C. ;

○, " " " " " "

◎, soluble nitrogen after 24-hour-immersion at 20°C.

5—IV 種々の動物皮の酸膨潤の比較

1. 牛, 兎, サメ, コイ及びフナ等の皮の酸膨潤

サメ皮は概して、牛皮に比して薄いものではあるが、前諸実験の結果からサメの酸膨潤度が牛皮のそれに比較して大であり、動物の種類によつて、その皮の酸膨潤に差異が生じることが考えられる。

この点を確めるため、次の 5 種類の皮について実験、比較した。即ち、牛, 兎, ヨシキリザメ, フナ及びコイの皮を用い、牛皮はサメ皮と同程度にすぎとつた中層を用い、他は剥皮したそのまゝのものをを用いた。サメ皮>兎皮>コイ(フナ)皮の順に薄くなる。

大約 pH 2 の塩酸溶液に上記 5 種類の皮を 20°C にて 24 時間及び 48 時間(コイ, フナ皮は 48 時間)浸漬し、その膨潤度を測定した。得た結果は第 35 表の如くである。

牛皮, 兎皮及びサメ皮の 3 者の結果から考えると、原料動物の種類の差異によつて、皮の酸膨潤に

第 35 表 種々の魚皮と獣皮との酸膨潤の比較

Table 35. Comparison in the swelling of skins of different fishes and terrestrial animals in HCl solution.

皮の種類 Kinds of skins	膨潤度 (浸漬後の重量 ÷ 浸漬前の重量 × 100)		Swelling degree (Final weight of skin ÷ Initial weight of skin × 100)	
	20°C にて 24 時間浸漬 Immersed for 24 hours at 20°C.		20°C にて 48 時間浸漬 Immersed for 48 hours at 20°C.	20°C にて 40 時間浸漬 Immersed for 40 hours at 20°C.
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	298, 301, 310, 316	(2.64)	395, 425, 450, 461	(2.47)
兎皮 Rabbit skin	290, 302, 304, 308, 314, 324	(2.24)	291, 313, 314, 314, 323, 329	(2.21)
牛皮 Cattle hide	158, 166, 176, 188, 189, 191	(2.27)	159, 176, 178, 192, 192, 197	(2.32)
コイ皮 Carp skin				756, 787 (2.12)
フナ皮 Crucian carp skin				溶解(約?) Dissolved (about 2)

() の数字は用いた塩酸液の浸漬処理後における pH 値

Figures in parentheses show final pH value of HCl solution applied.

難易が生じることがうかがわれる。これら三者を浸漬した塩酸液の pH 値には多少の差異があるが、牛皮はサメ皮及び兎皮よりも明かに小なる膨潤度をしめした。兎皮とサメ皮とは 24 時間にては大約同様であるが、この際用いた兎皮がサメ皮に対して薄いということを考慮する* ならば、この結果からサメ皮の方が兎皮よりも膨潤しやすいということが出来る。また、兎皮が 48 時間後にも 24 時間の場合と同程度の膨潤度をしめすのに、サメ皮が 48 時間後には一層膨潤が大になるということからも、サメ皮の方が兎皮よりも酸膨潤しやすいといえる。

コイ及びフナの皮は、著しく膨潤し、pH 2 附近にて、20°C、40 時間にて殆んど膠化分解した。これは、これらの皮が非常に薄いためとも考えられる。

牛皮、兎皮及びサメ皮を前記の如く、塩酸溶液に浸漬した際に生じた溶出窒素量は、第 36 表の如くで、牛皮は他の 2 者に比して少く、兎皮は 0~24 時間にはサメ皮よりも多量の可溶性窒素が認められたが、24—48 時間にては逆になった。

第 36 表 種々の動物皮を約 pH 2 の塩酸溶液に浸漬した際に溶出する窒素量

Table 36. The amount of nitrogen dissolved into HCl solution from different animal skins.

皮の種類 Kinds of skins	可溶性窒素量, 皮の全窒素に対する % Soluble nitrogen, % of total nitrogen of skin			
	20°C, 24 時間浸漬 Immersed for 24 hours at 20°C.		20°C, 48 時間浸漬 Immersed for 48 hours at 20°C.	
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	4.0 %	(2.64)	9.8 %	(2.47)
兎皮 Rabbit skin	7.1	(2.24)	8.7	(2.21)
牛皮 Cattle hide	0.4	(2.27)	0.7	(2.32)

() の数字は用いた塩酸液の浸漬処理後の pH 値

Figures in parentheses show final pH value of HCl solution applied.

2. 各種サメ皮の酸膨潤

著者等が本実験において、試料として用いたサメ皮は、殆んどすべてがヨシキリザメ皮であるが、このヨシキリザメ皮は、越智³⁴⁾によると石灰液中にて、ヤジザメ皮に比し分解しやすいと報告されている。酸膨潤においても、サメの種類によつて差異があるか否かを確めるため、次の実験を行った。

使用したサメ皮は、ヨシキリザメ、アオザメ及びメジロザメの 3 種ですべての中程度の鮮度のものである。これら三者をおのおの pH 2.3~2.4 の塩酸溶液に 20°C にて 24 時間浸漬し、その膨潤度及び溶出窒素量を測定した。得た結果は第 37 表の如くである。

表記の如く、同一種類にても、その部位によつて差異があるが、このように部位により差異のあるのは、おのおの部位の組織が異なるということに原因するということも一応考えられるが、第 2 章に記載したように、サメ皮の組織は、一種類の魚種について、部位による差位は殆んどないようであるから、上記の酸膨潤度の差は、組織には無関係と思われる。この場合にも前記したように、おのおの皮の厚さが異なるということに原因するのであろう。

メジロザメ皮とヨシキリザメ皮とにて、大約厚さの等しいものを比較すると、幾分はヨシキリザメの方が膨潤は大であるが、その差は比較的少い。然るに、これらの溶出窒素量を比較すると、メジロザメ皮の溶出窒素量が非常に少いことがわかる。即ち、ヨシキリザメ皮（及びアオザメ皮）が膨潤度 300~500 で、その溶出窒素量が生皮 100 g 当り 300~500 mg に達するのに反して、メジロザメ皮は前二者と同程度の膨潤をしめす場合にも、その溶出量は僅かに 10 mg** 以下である。

異種類の動物皮について、膨潤の難易を比較する場合にはその水分量の増加を比較すべきであつて、本実験の如く単に重量の増加の多少によることは不十分な方法である。然し本実験においては、幸いにももともと水分の多いもの（例えば 1 においてはサメ皮、2 においてはヨシキリザメ皮）

* 5—I-1, 参照。

** これについての討議は「考察の項」にておこなう。

第 37 表 塩酸溶液中における各種サメ皮の膨潤度及び溶出窒素量
(20°C にて 24 時間, pH 2.3~2.4 の塩酸溶液に浸漬)

Table 37. The swelling and soluble nitrogen of different shark skins in HCl solution.
(pH 2.3~2.4, for 24 hours at 20°C.)

サメの種類 Species	部 位 Anatomical location	厚 さ Thickness (mm.)	膨 潤 度 Swelling*			可溶性窒素, 皮 100g あたりの mg Soluble nitrogen, mg. per 100 g. skin
メジロザメ Ground shark	背 Dorsal	1.5~2	309, 482,	375, 497,	409, 536	6
	背の近く Adjacent to dorsal skin	about 1	330, 402,	375, 402,	402, 425	9
	腹 Ventral	3~4	136, 145,	143, 149,	145, 156	23
	尾 Tail	about 3	153, 182,	154, 196	166,	14
ヨシキリザメ Great blue shark	背と腹の中間 Lied between ventral and dorsal	1.5~2	369, 558,	408, 593,	416, 625	476
	背 Dorsal	3~5	202, 223,	211, 236,	216, 247	326
アオザメ Blue shark	腹 Ventral	—	329, 410,	347, 461,	351, 593	320

*.....浸漬後の重量
浸漬前の重量 $\times 100$

Final weight of skin $\times 100$
Initial weight of skin

の方法, 原則として, 上記のように重量の増減から結論しても誤りにはならない。

5—V サメ皮の酸膨潤及び酸分解の阻止

前記の如く, サメ皮は牛皮に比して遙かに酸膨潤しやすく, pH 1~3 の範囲にては, 膨潤するのみならず, 皮質の解膠, 溶解し, 常に pH 2 附近にて著しい。

製革作業においては, 皮を酸性溶液に浸漬する必要がしばしばあるが, その際, 皮質の溶解はもたらぬことを, 過度の膨潤も避けるにはならない。従つて上記のように, 酸性溶液中にて容易に膨潤し解膠するサメ皮は, これを酸性溶液に浸漬する際には, 是れともその膨潤, 解膠を阻止するような手段を講じることが必要である。

たゞ, 皮は pH 0.3 程度以下になると, 膨潤することなしに分解するが, サメ皮にては脱鱗を目的として, このような濃厚な酸液に浸漬することがある。この際, どのようにして皮質の分解を阻止するかということは, サメ皮製革上重要なことである。

通常, 製革作業において, 皮が酸によつて過度に膨潤するような場合, これを阻止するためには, 塩類をその溶液に加えている。浸酸液* における食塩は, このよい例であり, 一浴クロム鞣液における硫酸ソーダあるいは食塩, 二浴クロム鞣の第一浴における食塩あるいは過剰の重クロム酸塩もまた皮の過度の膨潤を阻止する働きをしている。サメ皮の脱鱗作業において, 塩酸に食塩を加え, あるいは予め皮を鞣剤にて処理するのは, 酸による皮の分解を防ぐためである。

1. 酸性溶液に食塩を添加する効果

越智²⁾ はサメ皮の浸酸処理を研究し, サケ皮の半裁皮を 25 cc の硫酸溶液に浸漬 (16°C, 2 時間) する際に, 硫酸の濃度が 0.05~0.5N の範囲にては, 食塩を 5g 以上加えると, 皮を良好な状態に保つことが出来たと報告し, また, 清水⁴⁾ はサメ皮の脱鱗作業を研究し, サメ皮 5g を食塩 29.2g を含有する 2~3.6 N の塩酸 50 cc に 10 分間 (30°C 以下) 浸漬しても, 皮は外観上何等

* クロム鞣しの予備処理に用いる酸と食塩の混合液。

の損傷も認めなかつたと報告している。なお、大城⁶⁾はツマジロザメ皮を用いて塩酸脱鱗を研究し、塩酸溶液に3~4%の食塩を加えると、サメ皮の酸膨潤を阻止出来ることを認めている。

著者等はサメ皮の浸漬及び脱鱗作業等の基礎試験として、サメ皮の酸膨潤及び酸分解が食塩によつていかに阻止出来るかを知るため、次の2種類の実験を行つた。その一つは、pH 2 附近にあらわれるサメ皮の大なる膨潤が食塩の共存によつてどのように変化するかを調べ、他の一つは、サメ皮の脱鱗作業に通常用いられる 2.5N 程度の濃厚塩酸液中におけるサメ皮の分解が、食塩によつてどのようにして防止出来るかを実験した。

在来この種の実験は、処理した皮の外観、膨潤度、重量変化等を調べているが、著者等は前諸実験におけると同様に膨潤度(重量変化)を測定するとともに、その際の溶出窒素量を測定して、皮の分解程度を調べた。

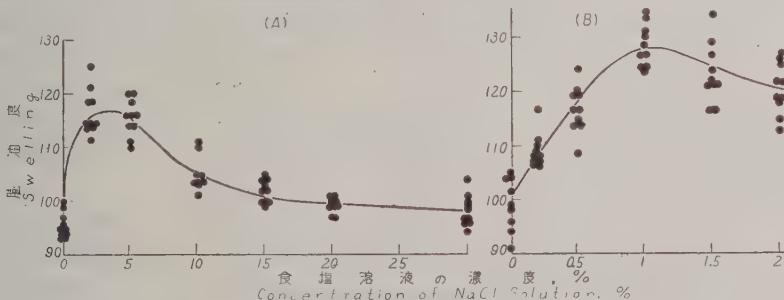
A 食塩を含有する pH 2 の塩酸溶液におけるサメ皮の膨潤

先ず、サメ皮を種々の濃度の食塩溶液に 20°C にて 48 時間浸漬し、次にこの塩皮をそれぞれ同濃度の食塩を含有する pH 2 前後の塩酸溶液に一定時間浸漬し、この間における皮重量の変化及び可溶性窒素の溶出状態を調べた。このように、皮を予め食塩溶液に浸漬し、それを塩酸・食塩混合液に浸漬したのは次のような理由による。即ち、もしも、皮を直接塩酸・食塩混合液に浸漬すると、この際塩酸と食塩とが同一速度、あるいは食塩が先に皮に浸透すれば問題は生じないが、もしも塩酸が先に浸透すると、皮は当然浸漬の初期において、大なる膨潤を生じ時には皮質が分解することも考えられるので、予め、前記のように塩漬を行つた。サメ皮の脱鱗作業においては、このような予備的な塩漬が一般に行われている。

食塩溶液に浸漬した際のサメ皮の重量変化

上記のような目的にて、サメ皮を種々の濃度の食塩溶液に浸漬したが、その実験方法及び結果は次の如くである。

0~30% の種々の濃度の食塩溶液 1 l に 4 cm² 大のヨシキリザメ皮 10 枚(合計 12~13 g)を 20°C にて 48 時間浸漬し、この際の重量変化を検した。なお、0~2% 濃度の食塩水についても同様の実験を行つた。これら両実験の結果は第 33 図、(A)、(B) の如くである。



第 33 図 食塩溶液中におけるサメ皮の膨潤

Fig. 33. Swelling of shark skin in NaCl solution.

図に見る如く、食塩の比較的低い濃度(1~5%)において、皮の重量は、最大をしめし、その後、食塩濃度が 10% までは急激に減少するが、その後は余り変化なく、塩漬前の重量と大よ同様の重量をしめした。

食塩を 0~30% 含有した pH 2 の塩酸溶液についての実験

前記のように、予め種々の濃度の食塩溶液に浸漬した皮を、おのおの同濃度の食塩水 400 cc に 1 N 塩酸溶液 4 cc を添加した液に浸漬し、20°C にて 24 時間放置した後、皮重量の変化(塩漬皮に対し)及び溶出窒素量を検した。

先ず、食塩濃度 0, 2, 5, 10, 15, 20 及び 30% のものについて実験した。この結果は次の如くである。

食塩を含有しないものは、著しく膨潤し、膠化分解したが、2%以上食塩を含有するものは、外觀及び重量に殆んど変化が認められず、溶出窒素量も、塩酸のみのものは多量（皮の全窒素に対し7.5%）に認められたが、食塩を含有する場合には僅かに0.3~0.5%（全窒素に対し）程度であつた。各溶液のpH値は、食塩が濃厚になるにつれてやゝ低下（pH 3→pH 2）した。

食塩を2%以下含有した pH 2 の塩酸溶液についての実験

前実験のように、サメ皮は2%以上の食塩を含有している pH 2~3 の塩酸溶液中においては安定であるということが解つたので、次に、食塩を2%以下含有した pH 2 の塩酸溶液について実験した。

実験方法は前同様であり、その結果は第34図の如くである。

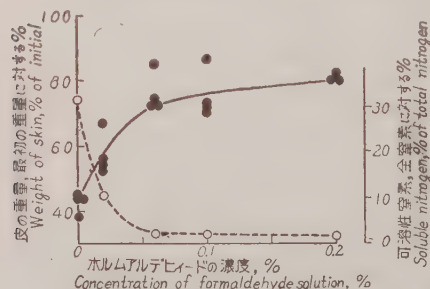
図に見る如く、食塩を含有しない場合は、300~400の膨潤度をしめしたが、食塩濃度の増加と共に膨潤度は低下し、2%の食塩を含有する場合には、殆んど重量の変化は認められなかつた。食塩を含有しない場合、溶出窒素量は全窒素に対し25%であつたが、食塩濃度の増加と共に窒素の溶出は減少し、食塩濃度2%にては1.3%となつた。なお、食塩・塩酸混合液のpH値は大約2.3~2.4に低下した。

第2実験の結果から考へると、pH 2~3 の塩酸溶液にては、2%以上の食塩が共存すれば、これにヨシキリザメ皮を20°Cにて24時間浸漬しても、殆んど膨潤しない。なお、皮質の分解（溶出）は、このように食塩が含有されていても多少生じるようである。

B 食塩を含有する 9.5% 塩酸溶液におけるサメ皮の行動

サメ皮に脱鱗を目的として、10%程度の濃厚塩酸に浸漬処理されることがあるが、このような塩酸液に何等処理も行わずにサメ皮が浸漬されると、既に記したように、サメ皮は著しくその皮質が侵される。一般には皮質のこの分解を防ぐため塩酸溶液に食塩が加えられる。著者等は脱鱗作業の基礎実験として、このような高濃度の塩酸溶液中における皮質の安定に対する食塩の効果を確かめるため、次のような実験を行つた。

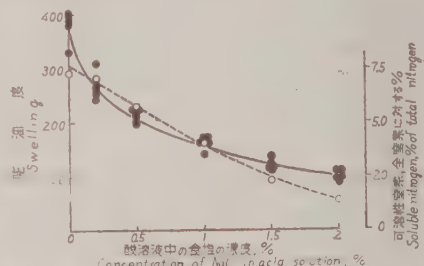
即ち、前同様にヨシキリザメ皮を種々の濃度の食塩溶液（300cc）に浸漬し、24時間後にこれに食塩溶液に濃塩酸100ccを加え、再び24時間（20°Cにて）放置し、この間における皮の重量変化及び溶出窒素量を調べた。得た結果は第35図の如くである。



第35図 塩酸溶液（9.5%）中におけるサメ皮の皮質の溶出に対する食塩の阻止効果

Fig. 35. Effect of NaCl upon the decomposition of shark skin in concentrated HCl solution (9.5%).

●, weight of skin; ○, soluble nitrogen.



第34図 塩酸溶液（pH 2）中におけるサメ皮の膨潤及び皮質の溶出に対する食塩の阻止効果

Fig. 34. Effect of NaCl upon the swelling and dissolution of shark skin in HCl solution (pH 2). ●, swelling; ○, soluble nitrogen.

図示の如く、食塩を含有しない 9.5% (2.8 N) 塩酸溶液にサメ皮を20°Cにて24時間浸漬すると、皮の重量が浸漬前の40~45%に減少し、可溶性窒素が著しく多量に生じ皮の全窒素の約70%に達した。然るに、食塩が4%程度加えられると、皮重量は、浸漬前の90%程度になるのみであつた。なお、食塩が4%以上になつても、重量の変化はなかつた。溶出窒素量も大約同様の傾向をあらわし、食塩が4%前後までは食塩濃度の増加とともに減少し、その後一定となつた。然し、溶出窒素量は、前実験のpH 2の場合に比して遙かに大で、15%程度の食塩が共存しても、20°C、24時間に皮の全窒素の約8%程度の窒素が溶出した。

pH 2 附近の塩酸溶液中にては、食塩が2%以上共存すれば、皮は膨潤せず、皮質はかなり安全であつたが、

上記の如く、10%程度の塩酸溶液にては、食塩が4%存在すると皮重量の減少は殆んどなく、外観も変化しないが、可溶性窒素は、更に多量の食塩が存在しても多量に生じ、皮質が相当多量に侵されていることがわかる。

従つて、サメ皮の脱鱗を10%程度の塩酸溶液にて行う場合には、少くとも4—6%の食塩を共存させることが必要であり、なお、このようにしても、上記のように相当多量の皮質が分解溶出する故に、浸漬時間、温度等に注意することが必要であると考えられる。

本実験にては、表皮付きのものを試料として用いているので、この際生じる可溶性窒素が革に必要な真皮以外から由来することも考えられ、もしもそうであれば脱鱗作業にとつて都合のよいことであるので、この点を確かめて見た。サメ皮の表皮を薄く切り取り、このようにして分けた真皮だけのものと、表皮付きの真皮とにつき、前記同様に実験（食塩含有量、10%）した。その結果によると、真皮のみの場合にも5%程度（全窒素に対し）の窒素が溶出し、表皮付きのものは約11%溶出した。このように食塩を含有する濃厚塩酸中にサメ皮を浸漬する際、表皮付きのものの方が真皮のみのものよりも多いということは表皮組織及び鱗に由来するというようにも考えられるが、真皮のみからもかなり多量の窒素が溶出し、また、表皮付きのものから多いのは、表皮組織及び鱗によるのではなくて、銀面直下の真皮層に由来するとも考えられるから、濃厚塩酸にてサメ皮を処理する際には、食塩が含有されている場合にも充分注意して処理すべきである。

2. サメ皮を予めフォルムアルデヒドにて処理する効果

サメ皮の鱗を酸にて除去する際に、その皮質の分解を防ぐためには、前記(1)の如く酸性溶液に食塩を加える方法があるが、一方、予め皮質を適當の薬品にて処理し、酸に対する安定性を皮に与えてから酸にて処理する方法がある。植物タンニンで鞣した皮を酸にて脱鱗する方法は、この種の方法の代表的なものである。著者等もこれについて二、三実験したが、その結果は第9章に記載する。

植物タンニンにて鞣した後に酸処理する方法は、植物タンニン鞣革を目的とする場合には適當であるが、他の種類の革、たとえば、クロム鞣革を目的とする時には、この方法を用いることは出来ない。

久しい以前に深川⁸⁵⁾が発明、特許を受けたフォルムアルデヒドを塩酸と併用する方法のようなものは、クロム鞣革を目的とする場合にも使用しうるものと考えられる。事実、優良なサメクロム鞣革を戦後に製造していたある工場にては、この種の方法を用いていたようである。このように、フォルムアルデヒドにてサメ皮に安定性を与える方法は、特許法もあり、また、実用もされていたようであるが、これについての研究結果を発表されたことはないようである。この点について、著者等は次のような二、三の実験を行つた。

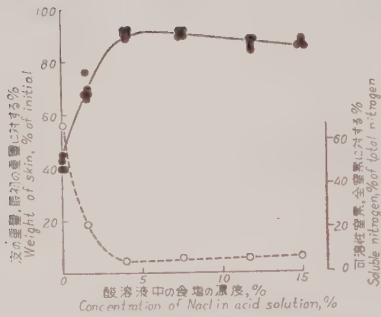
即ち、種々の濃度のフォルムアルデヒド溶液にサメ皮を浸漬処理した後、この皮をサメ皮脱鱗に通常用いられる10%程度の濃厚塩酸溶液に浸漬し、その際の溶出窒素量を測定し、その分解程度を検した。なお、フォルムアルデヒド処理皮のpH 2の塩酸溶液における酸膨潤についても測定した。

A フォルムアルデヒド処理皮の酸分解

5g前後のヨシキリザメ皮を秤量し、この8枚ずつを1組とし、5組を作り、そのおのおのを0.02~0.2%のフォルムアルデヒド溶液（約20°C）400ccに浸漬した。なお、1組は対照として水に浸漬した。24時間後皮を取り出して重量を測定し、皮は各組とも10%塩酸溶液（100cc）及びpH 2.0の塩酸溶液（500cc）に半数ずつ浸漬した。液温は両者とも約20°Cであつた。24時間後、皮重量及び溶出窒素量を測定した。

10%塩酸溶液における皮重量の変化及び溶出窒素量は第36図の如くである。

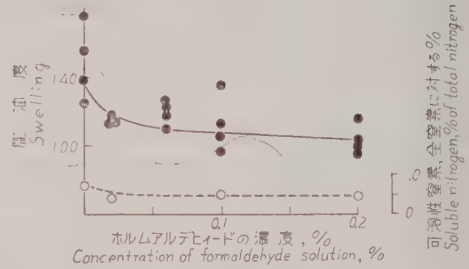
図示の如く、ヨシキリザメ皮約22gを0.06%フォルムアルデヒド溶液400ccにて処理すると、この皮は、約10%の塩酸溶液（約20°Cにて24時間浸漬）に対し比較的安定になる。然し、本実験に用いた程度の濃度のフォルムアルデヒド溶液にて皮を処理しても、皮からの窒素の溶出は



第 36 図 塩酸溶液 (10%) 中におけるサメ皮の皮質の溶出に対するホルマリン処理の効果
●, 皮の重量; ○, 可溶性窒素

Fig 36 Effect of the formaldehyde treatment upon the decomposition of shark skin in concentrated HCl solution (10%).

●, weight of skin; ○, soluble nitrogen.



第 37 図 サメ皮の酸膨潤 (pH 2 の塩酸) に対するホルマリン処理の効果
●, 膨潤; ○, 可溶性窒素

Fig 37 Swelling and dissolution of shark skin treated with formaldehyde in HCl solution (pH 2).
●, swelling; ○, soluble nitrogen.

なお比較的少量 (皮の全窒素に対して約 2.5 %) に認められた。

1.0 % 濃度のフォルムアルデヒドについても実験したが、前記と同程度の窒素の溶出が認められた。この際溶出する窒素の由来について、1 の場合と同様に調べて見たが、この際の溶出窒素も 1 の食塩添加の場合と同様に、真皮に由来するものがかなり多量に含まれていた。

フォルムアルデヒドにて処理しない対照皮は、10%塩酸溶液にて収縮し、その抗張力は、殆んど皆無となる。0.02%のフォルムアルデヒド溶液にて処理したものは、10%塩酸溶液中にて収縮しないが、抗張力は低下した。0.06%フォルムアルデヒド溶液にて処理したものは、抗張力も殆んど変化しなかった。このような抗張力の変化は、第 36 図の可溶性窒素の溶出状態と関連するように思われる。

余り明瞭な結果ではないが、サメ皮コラーゲン 100 g あたり フォルムアルデヒド 0.7 g 弱が結合すると、その皮は、10%塩酸に対し安定になるようである。

B フォルムアルデヒド処理皮の酸膨潤

前記の如く、フォルムアルデヒド処理皮を pH 2 の塩酸溶液に 20°C にて 24 時間浸漬し、浸漬した後の重量を測定し、酸に浸漬する前のフォルムアルデヒド処理皮の重量を基準として常法の如く膨潤度を求めた。フォルムアルデヒド処理皮を 24 時間浸漬した後の各塩酸溶液の pH 値は 2.4~2.6 であった。得た結果は第 37 図の如くで、0.2 % フォルムアルデヒド溶液にて処理したサメ皮は、pH 2.4 の塩酸液にて殆んど酸膨潤をあらわさなかった。

5—VI 予め石灰漬を行つたサメ皮の酸膨潤

コラーゲンは、長期間石灰漬を行つても溶解しないが、ゼラチン化しやすくなり⁷¹⁾、皮の機械的強さが弱くなり、また、石灰漬したサメ皮は、酸脱磷する際に酸によつて侵されやすくなると一般にいられている。また、サメ皮の熱収縮温度は、石灰漬によつて低下する (4—II—3 参照)。なお BOWES 等⁷⁵⁾ によると牛皮をアルカリにて予備処理すると、その膨潤が広範囲の pH 値に亘つて促進されるとのことである。

5—IV に述べたように、サメ皮は牛皮に比し、遙かに膨潤しやすいが、このようなサメ皮の酸膨潤が石灰漬により、どのように影響されるかにつき、次のような実験を行つた。

水洗したヨシキリザメ皮を 1 % 水酸化カルシウム液に 20°C にて 8 日間浸漬し、次に流水及び 1 % 硫酸アンモニウム溶液にて脱灰し、再び水洗した。このように石灰漬、脱灰した皮を pH 3.1 及び 3.9 の塩酸液に、20°C にて 48 時間浸漬し、その酸膨潤度 (石灰漬前の水洗皮の重量を基準とした) を調べた。その結果は第 38 図の●印の如くである。なお、石灰漬以外全く同様に行つた対照試験の結果は同図の○印の如くである。

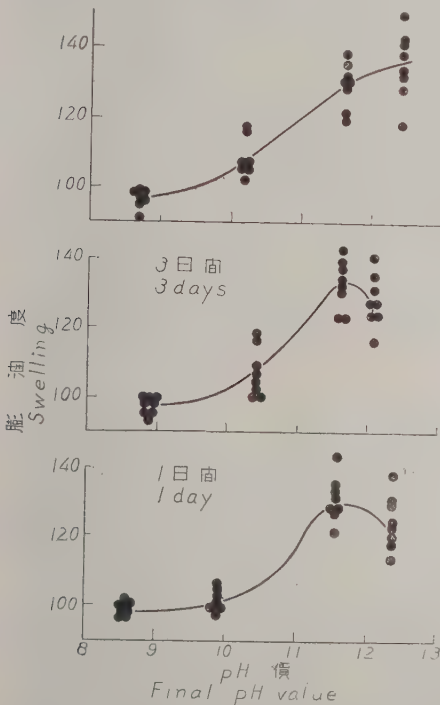
図に見る如く、著者等の得た本実験の結果からは、サメ皮の酸膨潤に対する石灰漬の効果は、正負いずれとも不明である。

なお、pH 3.4 及び pH 3.9 の塩酸溶液に浸漬したものは、基準とした石灰漬直前の皮に比してむしろ脱水しているが、これは、石灰漬後の脱灰行程中に皮がかなり脱水されることに原因するもので、酸に浸漬する直前の重量を基準とすれば、これよりも遙かに大きな膨潤度をしめす。

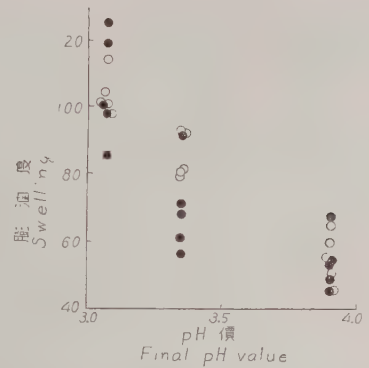
5—VII アルカリ性側におけるサメ皮の膨潤

牛皮は、pH 4~7 にて最小の膨潤をしめし、pH 2.5 にて最大膨潤をしめすとともに、pH 12 附近にても最大膨潤をあらわすとのことである⁷⁽⁶⁾⁹²⁾。

石灰漬の際の水酸化カルシューム液、ホルマリン鞣液等は、アルカリ性であり、従つて、これらの液中にては皮は原皮よりも大なる膨潤をしめす。これらの液中における皮の膨潤の多少は、その皮と鞣剤との反応に深い関係があるが、魚皮についてアルカリ性側の膨潤を研究したのは越智²⁾ がサケ皮について一応研究している程度である。



第 39 図 水酸化カルシューム溶液におけるサメ皮の膨潤に対する pH 値の影響
Fig. 39. Effect of pH value of lime liquor upon the swelling of shark skin.



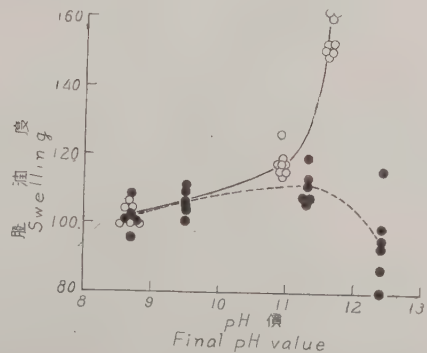
第 38 図 石灰漬したサメ皮と石灰漬しないサメ皮との酸膨潤の比較
●, 20°C にて 8 日間水酸化カルシュームにて処理; ○, 無処理

Fig. 38. Comparison of the swelling of shark skin pretreated by lime water and that of untreated skin in acid solution. ●, treated with 1% liquor at 20°C. for 8 days; ○, non liming.

著者等は水酸化カルシューム及び苛性ソーダを用い、サメ皮のアルカリ性側における膨潤を調べた。

1. 水酸化カルシュームによる膨潤

水洗したヨシキリザメ皮から 4 cm² 大の試料を切り取り、8 枚を 1 組ずつとし、各種濃度の水酸化カルシューム溶液 1 l ずつに浸漬(液温 18~20°C, 防腐剤添加)し、1, 2, 3 及び 4 日後、皮の重量変化及び液の pH 値(水素—甘汞電極を用いた)を測定した。なお、これらを測定する毎に液を新たにし、当初の濃度になるようにした。得た結果は第 39 図の



第 40 図 サメ皮のアルカリ性側における膨潤に対するアルカリの種類の影響
●, 水酸化カルシューム; ○, 苛性ソーダ
Fig. 40. Effect of pH value of the different alkaline solution upon the swelling of shark skin. ●, in lime liquor; ○, in NaOH.

如くである。

図示の如く、水酸化カルシューム溶液中にては、ヨシキリザメ皮は、pH 10 前後にて膨潤が増大し、pH 11.5 附近にて最大膨潤をあらわす。これらの膨潤は、比較的短時間にて平衡に達し、また、その膨潤は比較的小で、最大膨潤点においてすら僅かに 140 程度である。

2. 苛性ソーダによる膨潤

FRITSCH⁷⁴⁾によると、苛性ソーダは水酸化カルシュームよりも牛皮を烈しく膨潤させるものである。著者等はサメ皮についてこの点を調べた。

第 40 図は膨潤と同様のものを示し、pH 9~12.5 の苛性ソーダ溶液に浸漬 (24 時間、19~22.5°C) した後、その膨潤度を測定した。得た結果は第 40 図の如くである。即ち、pH 11 以下においては水酸化カルシュームの場合と余り変らないが、pH 11 以上になると、急激に膨潤が増大した。

上記の諸結果から、サメ皮のアルカリ性側における膨潤は、牛皮の場合と殆んど差異がないといえるようである。

5—Ⅳ 考 察

如く、サメ皮は酸性溶液中に於いて膨潤するが、この酸膨潤の状態は、皮の経歴、用いた酸液の種類等によつても異なる。また、サメ皮の酸膨潤は、牛皮のそれに比して著しく大であり、また、サメ皮の種類によつても酸膨潤の様子が異なる。一方、サメ皮の酸脱鱗にて用いるような 10% 濃度の硝酸溶液中にはサメ皮は、長時間にわたる pH 1~3 前後の場合と異つた行動をしめし、膨潤することなしに分解、溶解する。而して、これらの酸膨潤や酸分解は、それら酸液に食塩を添加することによつて阻止出来る。

著者等は上記の諸現象の生じる原因について考察し、また、本実験にて得られた諸結果から、実用上考慮すべき諸点についても考察した。

1. 皮の経歴と酸膨潤が始まる pH 値 (及びその附近における膨潤度) との関係

第 25 図に見る如く、鮮度の低下したサメ皮は、pH 4.5 よりも大なる pH 値にてすでに膨潤が増大し、即ち、酸膨潤があらわれたが、鮮度の良好な皮は、pH 3.5 以下にて始めて膨潤が増大した。なお、一方、酸膨潤があらわれ始める附近より僅かに低い範囲の pH 値 (3~4.5) におけるサメ皮の膨潤度は、鮮度のよいものが鮮度の悪いものより小である。

従つて、皮の経歴によつて酸膨潤が始まる pH 値が異なり、また、その膨潤度にも差異を生じるという事実のことが考えられる。

(1) 皮の初期水分量の差異

(2) 皮の主要構成成分であるコラーゲン分子の性質の差異

第 1、(1) に従つて考察を進めて見る。本実験において膨潤度と称しているものは、前記の如く、試料の直前直後の重量 (その水分量) …… 真の意味の膨潤度に相当する …… の如何にかかわらず) をすべて基準 (100) としたものであるから、用いた試料の浸漬前 (初期) の水分含有量に差異があれば、この差異が本実験のような結果を生じるということは次のような理由から考えられる。即ち、予め多量の水分を有する皮は、酸液に浸漬してもその水分量が大きで、従つて、本来の意味での膨潤が予め大であるから、酸による膨潤現象は、酸性がかなり大にならぬとあらわれないが、水分含有量の小さい (従つて本来の意味での膨潤の小である) 皮は、比較的酸性の低い場合において酸膨潤があらわれるということが考えられる。従つて、水分の少ないものは、多いものよりも比較的大なる pH 値の酸性溶液中にて酸膨潤を開始し、また、その膨潤が後者に比して大きくあらわれるのではなからうか。

本実験においても、新鮮なヨシキリザメ皮が不鮮なものよりも酸膨潤をより低い pH 値にて開始し、また、pH 3~4.5 において、より小なる膨潤度をしめたが、前者は後者よりも多量の水分を含有していた。

かくして、第 25 図に認められた経歴の異なるサメ皮の膨潤状態がそれぞれ異なるのは、おのおのの初期水分の差異に原因するということがありそうに思われる。この点を更に確めるため実際に得られた水分量、膨潤度について次の如く検討してみた。

酸膨潤の開始される pH 値に対し、初期水分が影響するという前記の考えに従うと、初期水分の少ない皮は、初期水分の多い皮が酸膨潤を開始するよりも高いある pH 値にて酸膨潤を開始し、その後 pH 値の低下とともに水分量を増加し、やがて初期水分量の多いものとその水分量が一致し、その後 pH 値の低下に従って両者の水分の増加が一致するはずである。然し、実際に得られた結果は、このようにはならない。即ち、pH 4.5 以前においてすでに酸膨潤を開始したある種の皮（4～5℃に40日間冷蔵したもの）と、pH3.5附近にてようやく酸膨潤を開始した新鮮な皮とについておのおのの初期水分量及び pH 4.0 附近における水分量を比較して見ると、第 38 表の如くである。

第 38 表 塩酸溶液に浸漬（20℃、24 時間）したサメ皮の水分含有量及び膨潤度

Table 38. Water content and swelling of shark skin immersed in HCl solution for 24 hours at 20°C.

試料の種類 Kinds of samples	皮の水分量 Water content of skin		酸処理皮の膨潤度 Swelling of skin immersed in HCl	酸膨潤の始まつた pH 値 pH when swelling started in acid
	浸漬前 Before immersion in HCl	浸漬後 After immersion in HCl		
新鮮皮 Fresh	83.5%	82% (4.02)	90	3.5
35 日間冷蔵した皮 Stored for 35 days in cold	78.1	86 (3.98)	154	>4.5
新鮮皮 Fresh	83.5	86 (3.32)	130	3.5
不新鮮皮 Stale	78.5	90 (3.32)	206	>4.7

カッコ内の数字は用いた塩酸溶液の pH 値

Figures in parentheses show pH values of HCl solution used.

表記の如く冷蔵した皮は、新鮮皮が酸膨潤を開始する以前の pH 値（4.0）において、既に後者よりも多量の水分を含有していた。このようなことは、酸膨潤の開始される pH 値及び酸膨潤度がその皮の初期水分含有量によるという前記の考え方と一致しないものである。

なお、同様のことが新鮮なヨシキリザメ皮と不新鮮なヨシキリザメ皮とを比較することによつても認められる（第 38 表下段参照）。

前記の考察から、酸膨潤の開始される pH 値及び酸膨潤の程度が試料の鮮度によつて異なるのは、各試料の初期水分量の差異が原因するということも一応考えられるが、実際の結果からは、この考えを肯定することは出来ない。

一方他の原因として、おのおのの皮のコラーゲン自身の性質の差異が考えられる。即ち、蛋白質が酸性溶液中にて膨潤する際には、その蛋白質分子の側鎖結合の多少（強弱）及び遊離極性基の多少が関係するといわれ⁸¹⁾、経歴の異なる皮の間にはこれら結合及び極性基の多少に差異があるようである。従つて、これらの差異が原因して経歴の異なる皮の間に酸膨潤の開始される pH 値及び膨潤度に差異が生じるということがありそうに思われる。

2. 酸及び塩基の種類と膨潤との関係について

DONNAN の膜平衡の理論のみによれば同一 pH 値においては、酸及び塩基の種類のかんにかかわらず、同程度の膨潤が皮にあらわれるはずである。然し、事実は酸及び塩基の種類によつて異り、前記の如く、著者等の実験においてもこのようなことが二、三認められた。著者等の認めたこれらの現象は、次のような原因によるものと思われる。

硫酸は、塩酸及び磷酸に比して皮の膨潤に対し効果が小であるが、これは、後二者が一塩基性酸

* 4—Ⅱ—3 に記載したように、皮コラーゲン分子の側鎖結合は、その皮の鮮度低下とともに減少することが、その際の皮の耐熱性の低下から推察出来る。

として作用するのに反し、硫酸が二塩基性酸として作用して、コロイド粒子（皮質）の凝結能力に大なる効果をあらわすということに原因するのであろう⁸⁶⁾。また、水酸化カルシュームと苛性ソーダとが膨潤効果に差のあるのは、これら両者の陽イオン作用及び分子効果等に差異があるためと考えられる。

また、醋酸が塩酸等よりも更に一層大なる膨潤を生じるのは、前記せる GUSTAVSON の説の如く、醋酸の分子効果によるのであろう。

従つて、⁸⁷⁾ 現象は、DONNAN の浸透圧の理論のみにては説明されず、この他種々の因子が関係しているようである。

3. 動物皮の種類と酸膨潤との関係について

前記の如く、異種動物皮の間には、酸膨潤の難易に差異があるが、このような差異の生じる原因としては、コラーゲン分子の側鎖結合の多少（及び強弱）及び遊離極性基の多少等も考えられるが、皮を構成する繊維組織の差異も関係するようである。

LOELLAR⁸⁷⁾ はカンガルーの尾の蹠が牛の蹠の蹠よりも容易に膨潤し、これは、これら両者の繊維束の向きが異なることによるものであろうと述べている。著者等の実験における牛皮とサメ皮との酸膨潤の差異もそれらの繊維組織の編み方の差によつて説明出来るように思われる。

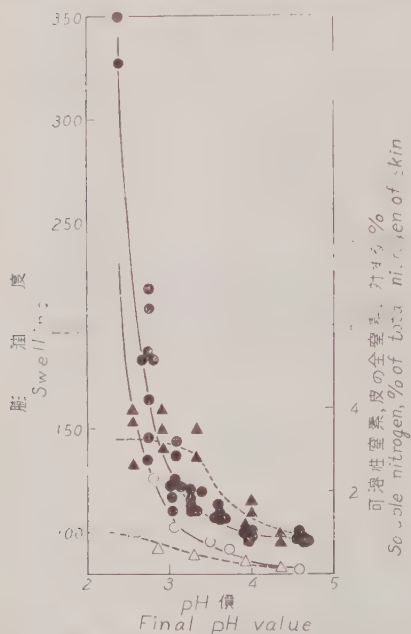
牛皮の繊維組織は、繊維束が互に垂直に織り込まれていて緻密に交錯して織り込まれているが、第2章にて説明したように、一般に魚皮の繊維組織は、繊維束が一方に並列して一つの膜を作り、このような膜が次々に重なっているもので、牛皮に比して遙かに単純である。

このような両者（牛皮及びアオザメ皮）の酸膨潤及び溶出窒素量を pH 2—5 の範囲にて比較してみると第41図の如くである。

図に見る如く、pH 3 以上にては両者の溶出窒素量はともに僅小であり、膨潤度も比較的低く、両者の間に余り差異がない。pH 3 以下になると、サメ皮は、急激に膨潤を増大し、溶出窒素量もまた急増する。然し、この際にも牛皮の膨潤及び溶出窒素量には極く僅かの増加が認められるのみである。

このようにサメ皮にては、pH が低下して膨潤が急増するようになると、溶出窒素量も急激に増大するが、これは、サメ皮の繊維組織がその際の膨潤圧に耐えられずより一層膨潤を増大し、遂には永久膨潤に達し、即ち、解膠するのであろう。然るに牛皮にては、繊維組織が緻密に織り込まれているので、膨潤が増大しようとしても、その膨潤圧に繊維組織が対抗出来るので、膨潤の増大が阻止されるのではなからうか。なお、第41図に見るように、膨潤の小さい pH 3 以上にては、その膨潤圧が小であるので、サメ皮と牛皮との繊維組織の差異があらわれないのであろう。

なお、熱収縮温度が大約同様でそのおのおののコラーゲン分子の安定性は等しいと考えられ、一方その繊維組織には差異があるコイ皮 (T_s 56—58°C) と兎皮 (59°C) の両者の酸膨潤が著しく異なることも、酸膨潤の難易に繊維組織の差異が原因することをしめすものと思われる。



第 41 図 酸性溶液におけるアオザメ皮及び牛皮の膨潤（及び皮質の溶出）についての比較

●, サメ皮の膨潤
○, " 可溶性窒素 } 20°C にて 24 時
▲, 牛皮の膨潤
△, " 可溶性窒素 } 間浸漬

Fig. 41. Comparison of the behaviors of blue shark skin and cattle hide in acid solutions.

●, swelling of shark skin;
○, soluble nitrogen of shark;
▲, swelling of cattle hide;
△, soluble nitrogen of cattle hide,
after 24-hour-immersion at 20°C.

上記のように、牛皮とアオザメ皮とにて酸膨潤に差のあるのは、前者の繊維組織が複雑に交錯して織りなされた繊維束から出来ているのに反し、後者においては、繊維束が比較的単純に織りなされていることに原因すると考えられる。而して、第2章に記載したように、ヨシキリザメ真皮層の大部分の繊維組織は、ごく細い繊維束が複雑に、然し粗鬆に織りなされている。この織り方は、他のサメ皮のそれよりも牛皮の織り方に近い感じのするものである。然し、ヨシキリザメ皮は、第25図、第37表に見られるように、アオザメ皮と殆んど同様な酸膨潤を呈す。多分、ヨシキリザメ皮のように、繊維束が複雑に交錯していても、その織り方が粗鬆で、その繊維束がごく細いものは膨潤圧に抵抗出来ず、大きな酸膨潤をあらわすのであろう。

なお、メジロザメ皮は、pH 2 の塩酸溶液中にてアオザメ皮、ヨシキリザメ皮と大約同程度の膨潤度をあらわすが、後二者が著しく解膠現象を呈するのに反して、メジロザメ皮は殆んど解膠しない。

第2章に記載したように、メジロザメ皮の組織の方がアオザメ皮のそれよりも多少緻密であるが、上記の解膠現象の差を説明するのには、不充分なもののように考えられる。このような解膠の差異は、繊維束自身の構造が関係するではなからうか。

4. 高濃度塩酸による皮質の溶解について

pH 2 前後の塩酸溶液において、サメ皮から溶出する窒素化合物は、皮が著しく酸膨潤を生じ、皮の繊維組織及び微結晶構造がこの顕著な膨潤に抵抗することが出来ず、いわゆる永久膨潤をあらわし解膠したものと考えられるが、pH 0.2 以下における皮からの窒素化合物の溶出は、前者の場合と異なるように思われる。

これら両者について、浸漬後の皮の状態及び溶出窒素化合物の半透膜に対する性質等についての一実験例を表記すると、第39表の如くである。本実験はヨシキリザメ皮 100 g を 400 cc の塩酸溶液 (N/100 及び 10%) に 23°C にて 24 時間浸漬した。

第 39 表 N/100 及び 10% 塩酸溶液に浸漬 (23°C, 24 時間) されたサメ皮の性状及びその皮からの溶出窒素の性状

Table 39. Behavior of shark skin immersed in N/100 and 10% HCl solution for 24 hours at 23°C.

性 状 Behaviors	用いた塩酸 HCl solution applied	N/100	10%
皮重量 (元重量に対する%) Weight (% of initial)		42% %	48%
皮の外観 Appearances		透明になり粘性をおびる Became transparent and gluey.	当初の長さの 76 % に収縮 Shrunk to 76% of initial length
皮の破断張力 Breaking strength		かなり強い Considerable	完全になくなる None
溶出窒素量 (全Nに対する%) Soluble nitrogen (% of total N)		0.40%	1.29%
セロハン膜に対し透析しうる可溶性窒素 (全溶出窒素に対する) Soluble nitrogen, dialyzable through a cellophane membrane (% of total soluble N)	皮を浸漬処理終了直後 Immediately after treatment	25%	50%
	処理終了後、1週間放置 (20°C) After 1-week storage at 20°C.	25%	80%
透析後の塩酸液の状態 Appearance of dialyzed HCl solution		ゲル状沈澱を生ず Gel-like precipitate	変化なし non-precipitate

表記の如く、N/100 塩酸溶液に浸漬したものは、膨潤し透明となり、表面は粘性をおびたが一方 10% 塩酸溶液に浸漬したものは、重量を減少し、70~80% (元長に対し) 程度に収縮した。前者はなおかなり抗張力を残存したが、後者は全くなかった。

KÜNTZEL⁸⁸⁾ は牛皮が 2 N 以上の塩酸中にて、室温で収縮することを認めているが、上記のサメ皮も約 3 N の塩酸中にて収縮した。このような濃厚塩酸中における収縮は、塩酸の分子効果によるコラーゲン分子の側鎖結合 (水素結合による) の開裂に原因するものであると GUSTAVSON⁶⁹⁾ は考

に示す。

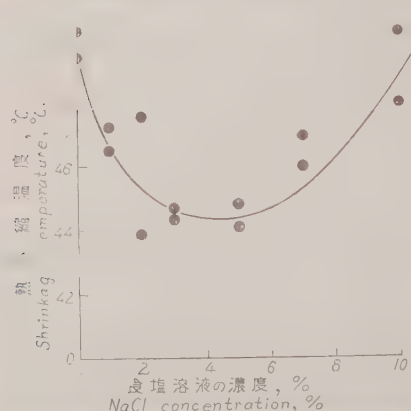
前記の結果の如く、抽出した化合物が N/100 塩酸の場合よりも 10% 塩酸の場合の方が透析されるものが多いこと、及び N/100 塩酸の溶出液を透析するとゲル状の沈澱が生じる*が、10% 塩酸にてはこのような沈澱は認められず、また、これら兩種溶出液を室温にて1週間放置すると、10% 塩酸溶出液の方が両可能な変性化合物を抽出する。これらの結果から、10% 塩酸溶液中にては N/100 塩酸におけるよりもコラーゲンがより一層低分子になることが了解されるが、このことから考えると、10% 塩酸 (23°C) によるコラーゲンの溶解に加水分解作用が関係しているように思われる。

5. 塩酸溶液中における皮の酸膨潤及び分解を阻止する食塩の作用機構について

サメ皮は酸性溶液中 pH 2 附近にて著しく膨潤し、また、pH 0.2 以下にては膨潤することなしに溶解する。然るに、5—I—1 に記載したように、比較的稀薄な塩酸溶液にては、また、濃厚な塩酸溶液においても、ある濃度以上の食塩が共存すると、これらにサメ皮が浸漬されても安定である。このような皮質に対する食塩の安定効果の原因は、塩酸溶液の濃厚な場合と稀薄な場合とにて異なるように考えられる。この点二、三考察した。著者等は高濃度塩酸による皮質の分解溶出には、加水分解作用が関係しているのであろうと、先に推論したが、このような高濃度塩酸中にて皮質の分解が比較的稀薄な食塩にて阻止されるのは次のようなことが原因しているように思われる。高濃度塩酸溶液に皮が浸漬されると、先ず著しい収縮が生じ、次に溶解が生じるようである。然るに、食塩が共存すると、このような収縮がおこらない。従つて、食塩が高濃度塩酸溶液中にて皮を安定にさせているのは、この際における皮質の変性の第一段階とも考えられる収縮を阻止することによるものと思われる。高濃度の塩酸による皮の収縮は、塩酸の分子効果によるコラーゲン分子の側鎖結合の開裂によるものと考えられている⁶⁰⁾。このことから考えると、高濃度の塩酸において、食塩はコラーゲン分子の側鎖結合の開裂を防いで、皮を安定にさせているように思われる。

次に、比較的稀薄な塩酸溶液における皮の酸膨潤を阻止する食塩の作用は、一般⁷⁶⁾に DONNAN の膜平衡の理論にて説明されているが、この他食塩の働きの原因となりそうなものについて二、三考察する。

先ず、食塩が塩酸溶液中に共存する際には共通イオンの影響にて、多少とも pH 価が大になり、これによつて酸膨潤が低下するということが一応考えられるが、pH 2.41 の塩酸溶液に食塩が 2% 添加 (酸膨潤は殆んど完全に阻止される) されても、pH 価は 2.48 になる程度であつて、従つて、



第 42 図 食塩溶液中における皮の熱収縮温度
Fig. 42. Change of hydrothermal shrinkage temperature of shark skin in NaCl solution.

食塩による酸膨潤の低下は、食塩による pH 価の低下によるものではない。次に、食塩による脱水ということも、酸膨潤の阻止ということと関係ありそうにも考えられるが、5—I—1 に記載したように、2% 程度の食塩水中にてはサメ皮は殆んど脱水されず、また著者等の実験は、予め塩漬した皮を塩酸・食塩混合溶液に浸漬し、塩漬皮重量に対する浸漬皮重量の変化を測定したのであるから、著者等の実験結果においては食塩による脱水ということは影響しない。なお、前記のように、濃厚塩酸の場合には、4% 程度の食塩が共存すると、これに浸漬されたサメ皮のコラーゲン分子の側鎖結合の開裂が防がれて、皮が安定になるようであり、従つて、サメ皮の酸膨潤を阻止する場合の食塩の効果もコラーゲン分子の側鎖結合に関係ありそうに思われる。然し、著者等の実験によると、第 42 図の如く、2~4% 程度の食塩水にては

* MHEL (1939)⁸⁹⁾ は腱を稀薄塩酸溶液にて抽出し、この液を pH 4 以上にて透析するとゲルを生じることを認めている。

サメコラーゲン分子の側鎖結合が弱まる（熱収縮温度の低下より推定）ようであるから、酸膨潤に対する食塩の阻止効果の原因は、側鎖結合に対する食塩の直接の強化作用ではないようにも思われ、食塩の酸膨潤阻止と食塩の側鎖結合に対する作用との関係については現在何ともいえない。

6. 酸膨潤に対するアルカリ処理の影響について

5～VI に記載したように、酸膨潤に対する石灰漬（アルカリ処理）の影響についての著者等の結果は、BOWES 等の結果と異つて、影響が不明瞭であつた。これは、氏等の用いたアルカリ性溶液が 0.4 % の水酸化カルシュームを含有した苛性ソーダ溶液（pH 13.3）であるのに反して、著者等の用いたものが 1 % 水酸化カルシューム懸濁液（PH 12.4）であるということの差異に原因するようと思われる。

7. 本実験結果に基づいて実用上考慮すべき諸点

本章に記載した魚皮の著しい酸膨潤及びその他の結果について実用上考慮すべき点は、次のようなことと思われる。

サメ皮にては、pH 4 以下になると酸膨潤が始まり、pH 3 にて膨潤が急激に増大し窒素化合物の溶出が明かに認められ、皮が決定的な損傷をうけるようになる。従つて、鞣製操作の場合のように、皮の膨潤度が鞣製作用に影響する際には、使用する液の pH 値が 4 以下になる場合は注意することが必要である。また、pH 3 以下の酸液に皮を浸漬してはならない。従つて、半皮にては脱灰を目的として、時には比較的高濃度（約 N/20）の酸液が使用されるが、魚皮にてはこのようなことは絶対に避けるべきで、魚皮の脱灰にはアンモニア塩類等を用いるべきである。また、酸性の強い植物タンニン鞣液等に魚皮を浸漬してはならないことは言うまでもないが、常にタンニン液の pH 値に注意し、タンニンの変質等により pH が 3.5 以下にならぬように管理すべきである。半皮にては pH 3 程度に一応なつても、その液を中和し、あるいは食塩を加えることにより皮の膨潤を低下させるならば、殆んど皮質に損傷をうけることなく、鞣製を続行することが出来るとのことであるが、魚皮にては、もしもこのように、pH 3 程度になれば著しく膨潤し、皮質が決定的な損傷を受け、もはや救済することが出来ない。このような災害は、使い古したタンニン液を用いる時に生じ、また梅雨時から夏期にかけて起りやすいものであるから充分注意すべきである。

なお、前記の如く、酸の種類により皮の膨潤に差異を生じるが、魚皮をもしも酸性溶液に浸漬し、その膨潤の少いことを望む場合には硫酸が適当と思われ、また、解膠を望む時は醋酸を用いるのがよい。後者は既に水膠を作る際に実用され、また、エラスチンを定量する時に夾雑するコラーゲンを除くことに応用されている。

前記のように、サメ皮は pH 1～3 の酸性溶液中にて著しく膨潤し、解膠をも伴うが、予めこの液に適量の塩類（pH 2 の塩酸に対しては 2 % 以上の食塩）を添加しておけば、皮をこの液に浸漬しても、もはや酸膨潤は生じない。従つて、サメ皮を是非とも酸性溶液に浸漬する必要がある場合（たとえば、浸酸処理、クロム鞣し等）には、その液に塩類を添加することによつて支障なく操作することが出来る。

サメ皮の脱鱗の際、使用する 10 % 塩酸溶液に 4 % 以上の食塩が共存すると、皮は外観上一応安定であるが、なお、かなり多量の皮質が分解溶出するから注意する必要がある。

フォルムアルデヒドがサメ皮の酸分解を阻止する効力は、フォルムアルデヒドによるコラーゲン分子の側鎖結合の強化によるものであろう。而して、皮のコラーゲンがフォルムアルデヒドにて強化されると同様に鱗のオゼイン* も強化されるようで、余り濃いフォルムアルデヒドにて処理すると、塩酸処理する際、鱗がとれにくくなる。サメ皮を 20 倍量の 0.1 % フォルムアルデヒド溶液に 24 時間処理すると皮は安定であり、脱鱗も比較的容易である。

第 6 章 魚皮コラーゲンに対するトリプシンの作用

製革作業に Bating (戻し) と称する作業があるが、これは、主として脾臓酵素によつて皮を処理する作業で、主に表皮細胞及び毛管が石灰質によつて分解されて生じたケラトースを消化、溶出し、繊維を潤滑にすると共に、24 時間、エラスチン及び多少のコラーゲンを消化溶出して革に柔軟性を与えるものであるといわれている³⁸⁾⁹⁰⁾。然し、ある条件³⁸⁾⁹¹⁾⁹²⁾にてはコラーゲンが著しく消化され、革が特に柔軟となり、いわゆる「腰のない」革を生ずる場合もある。

GUSTAVSON¹⁴⁾によると、牛皮コラーゲンはトリプシンに作用されないが、タラ皮コラーゲンは容易に消化されることより、氏に、この二種コラーゲンのトリプシンによる消化力異なるのは、牛皮コラーゲンにてはその peptide 結合の多くが polypeptide 鎖の間に相互に水素結合を作つて、トリプシンに抵抗性をもつてゐるのに反し、タラ皮コラーゲンにてはこのような水素結合が少く、トリプシンに対する抵抗力が弱く、消化されるのであらうと考えている。なお、氏にこのような水素結合の多少を二種コラーゲンの熱収縮温度 (T_c) の高低等から推察している。

第 4 章に記載した著者等の結果によると、魚皮は、その原料魚の種類によつて T_c が種々様々で、たとえば、コイ皮 58°C 、セイゴ皮 54°C 、ヨシキリザメ皮 53°C 、ユメザメ皮 37°C の如くである。GUSTAVSON の説に従えば、このように種々の T_c をしめす魚皮は、当然トリプシンに対し種々異つた消化状態をしめすものと考えられる。第 2 章に記載したように、魚皮の表皮組織は、牛皮のそれに比して薄く、また、単純であつて、あえて戻し作業を行う必要のないと考えられる場合もあるが、特に柔軟性を附与し、また、特に組織を滑らかにするため、多くのサメ製革業者が本作業を行っている⁹³⁾。上記のように魚種によつてその皮の消化状態が異つてゐるをすれば、その性質を調べておくことは、魚皮製革上必要と思われる。かくして、著者等は T_c の種々異なる魚皮に対するトリプシンの消化作用につき、次のような種々の実験を行つた。

6-1-1 魚皮コラーゲンを 20°C にてトリプシン消化した場合

試料； 用いた魚皮コラーゲンは、温水性魚皮の試料としてはセイゴ、コイ及びヨシキリザメ等り皮から調製し、冷水性魚皮の試料としてはカワマス及びユメザメり皮から調製した。即ち、皮から肉を完全にとり去り、鱗及び粘液も出来るだけとり去り、これを硼砂緩衝液 (pH 9.6) に浸漬し (0°C , 24 時間)、夾雑蛋白を溶出せしめ、次に表皮を完全にとり去つた後、充分水洗した。

酵素； GROSS 単位, 37,000 の国産トリプシン製剤を用いた。

消化操作； 上記の如く精製した魚皮コラーゲン 2.0 g を 0.2 % トリプシン液 5 cc と SØRENSEN 燐酸塩緩衝液 (pH 7.0) 20 cc の混液に浸漬し、クロロホルム及びトルオール 2,3 滴づつを加え、 20°C に放置 (67~95 時間) し、消化溶出した窒素を定量して、これから魚皮コラーゲンの消化を検した。この際消化温度を 20°C というような低温度とし、また、酵素液の pH 値を 7.0 にしたので、出来るだけコラーゲンに変性の生じるのを避けたいと考えたためである。

得た結果は第 40 表上段の如くである。同様な実験を試料 1.0 g を用い、24 時間 (他の条件は前と同じ) 消化した結果が第 40 表の下段である。

表記の結果から、魚皮コラーゲンはすべて比較のために用いた熱収縮した金糸* よりも遙かに僅かしか消化されないようである。

第 40 表の結果は、前記の如き方法にて出来るだけグロブリン、アルブミン等の夾雑蛋白質を除去した皮について行つたものであるが、なお、この皮にはコラーゲン以外の夾雑蛋白質 (主として

* サメの鰭の角質繊維であるこの金糸は、厳格な意味では皮コラーゲンと同一物とはいへないようであるが、広義の意味ではコラーゲンと考えられているものであり⁹⁸⁾、また、これは、熱変性 (収縮) しても、比較的難溶性である⁹⁹⁾ので、著者等は本研究にてこれを変性皮コラーゲン (トリプシンにて容易に消化されるといわれるが、比較的易溶性) に対するトリプシンの作用を類推するために用いた。

第 40 表 T_s の種々異つた魚皮コラーゲンに対するトリプシンの消化作用

消化温度, 20°C ; 酵素 (Gross 単位, 37,000) 濃度, 0.04% ; 消化液の pH 値, 7

Table 40. Tryptic digestion of collagen in fish skins having different shrinkage temperatures (T_s). Temperature of digestion, 20°C. ; concentration of trypsin (Gross' unit, 37,000), 0.04% ; pH value of trypsin solution, 7.

試料の種類 Kinds of samples	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	T_s , °C.
コイ皮 Carp skin	3.2~3.7 (67) ⁺⁺	56—59
セイゴ皮 Common sea bass skin	2.4~3.6 (93)	53—55
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	2.8~4.0 (67)	53
ユメザメ皮 Deep sea shark skin	3.2~4.1 (95)	37
カワマス皮 Brook trout skin	6.2 (95)	42
牛皮 Cattle hide	0.3 (24)	63
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	2.1 (〃)	
ユメザメ皮 Deep sea shark skin	2.4 (〃)	
金糸 + Horny fibre	0.3 (〃)	60
熱収縮した金糸 Horny fibre subjected to hydrothermal shrinkage	13.7 (〃)	

+ この主成分は、コラーゲンの一種と考えられている “elastoidin” である (前頁脚注参照)。
The principal constituent is “elastoidin” which seems to be one of collagens.

++ 消化時間

Period of digestion, hrs.

エラスチン*) が残存することが考えられ、またコラーゲン自身が予め何等かの変性をうけて消化されやすくなつた部分が生じて、これがトリプシンによつて消化され、それが第 40 表の結果に影響したとも考えられる。

このように考えて、第 40 表の実験にて一度トリプシン消化を行つて、コラーゲン以外の夾雑蛋白質が変性コラーゲンを大約完全に除去し得たと考えられる試料について前同様の方法で消化試験を行つた。得た結果は第 41 表の如くである。

第 41 表 予めトリプシン処理した魚皮コラーゲンのトリプシンによる再消化

消化温度, 20°C ; 消化時間, 74~91 時間 ; 酵素 (Gross 単位, 37,000) 濃度, 0.04% ; 酵素液の pH 値, 7

Table 41. Tryptic digestion of fish collagen pretreated with trypsin.

Temperature of digestion, 20°C. ; period of digestion, 74—91 hours ; concentration of trypsin (Gross' unit, 37,000), 0.04% ; pH value of trypsin solution, 7.

試料の種類 Kinds of samples	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	T_s , °C.
コイ皮 Carp skin	0.4	56~59
ヨシキリザメ皮 Great blue shark skin	0.4	53
カワマス皮 Brook trout skin	1.7	42
ユメザメ皮 Deep sea shark skin	2.2	37

* 魚皮には比較的多量のエラスチンが含有され、第 3 章に記載した著者等の分析結果によると、ヨシキリザメ真皮には 0.3~2.4% (乾物中)、スケソノダラ真皮には 1.0% 存在していた。これらエラスチンは、著者等の方法にて調製したコラーゲンと称するものの中に残存しているはずである。なお、然し、この点に関しては、エラスチンが純トリプシンにて消化されるか否かということが問題として残るように思われる³⁶⁾。

第 41 表の結果より、第 40 表の結果よりも皮がトリプシンによる溶出量が少ない。従つて、第 40 表の結果には夾雑蛋白（あるいは変性コラーゲン）の影響があつたように思われる。

本実験の結果から、 T_0 の低い（約 40°C ）皮コラーゲンも 20°C にてトリプシンにて消化されがたいようである。なお、第 40 表及び 41 表の結果に見られるように、その差はごく僅かであるが、 T_0 の低い皮のコラーゲンは、高いものよりもトリプシンにて消化されやすいようである。

6 II 魚皮コラーゲンがトリプシンにて消化されがたいということの確認

6—I に記載したように、著者等の実験結果によると、 T_0 が 37°C というように低いユメザメ皮をトリプシンで消化した結果、 T_0 の低い魚皮よりも消化されがたいようである。このような結果は、前記の GUSTAVSON の結果と異なるものであるが、何故に著者等の場合、魚皮コラーゲンが比較的消化されがたかつたのであろうか。この原因と思われるものについて、二、三次のような検討を行つた。

1. 消化条件について

GUSTAVSON はタラ *Gadus morrhua* の皮コラーゲンを 0.4 % のトリプシン (MERK 製, GROSS 単位, 40,000) 溶液に、 CaCO_3 を加えて pH 値を 7.8~8.0 となし、消化温度は、 25°C にて行つてゐる。このように著者等の場合に比して特に酵素の濃度が大であり、なお、消化温度も高く、また、消化液の pH 値は、炭酸カルシュームにて高く保たれてゐた。このような消化条件の差異が著者等の結果と差異を生じたとも考えられるので、この点を確かめるため、タラ *Gadus macrocephalus* 皮コラーゲンについて GUSTAVSON と大略同様の条件にて消化試験を行つた。特にトリプシン濃度の影響について調べた。即ち、種々の濃度 (0.04~0.6 %) の MERK 製トリプシン (GROSS 単位, 40,000) 溶液に 0.12 g の炭酸カルシュームを加え、これにタラ皮コラーゲン 1.0 g を入れ、クロロホルム及びトルオール各 2, 3 滴を加え、 24.5°C にて 24 時間消化した。得た結果は第 42 表 (第 2 欄) の如くである。

第 42 表 タラ皮コラーゲンのトリプシン消化に対する酵素液の濃度の影響
消化時間, 24 時間; 酵素液の pH 値, 8 (CaCO_3 にて調整)

Table 42. Influence of trypsin concentration on the digestion of skin-collagen of cod (*Gadus macrocephalus*). Period of digestion, 24 hours; pH value of trypsin solution (controlled with CaCO_3), 8.

トリプシン溶液の濃度, % Concentration of trypsin* solutions, %	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	
	消化温度, 24.5°C Temp. of digestion, 24.5°C .	消化温度, 20.0°C Temp. of digestion, 20.0°C .
0.6	10.2	8.0
0.4	10.2	7.6
0.2	7.5	3.1
0.04	3.9	1.8

* MERK 製トリプシン (GROSS 単位, 40,000)
MERK's trypsin (GROSS' unit, 40,000)

表記の如く、前実験にて、著者等が用いた程度のトリプシン濃度にては (0.04 %), 他の消化条件を GUSTAVSON のそれと同様にしても僅かに 4 % 程度が消化されるのみで、GUSTAVSON の用いた濃度 (0.4 %) にては約 10 % が消化された。然し、容易に消化されるというほどではないように思われる。

なお、消化温度を 20°C に低下させて、同様の実験を行つたが、上記と大略同様であつた (第 42 表 第 3 欄 参照)。

2. 試料調製法について

GUSTAVSON はタラ皮からコラーゲンを調製する際に、皮を水酸化カルシューム飽和液にて処理して夾雑蛋白質を除去しているが、著者等はこの目的に対し pH 9.6 の硼砂緩衝液を用いた。pH

価等を異にするこれら両液による処理が、タラ皮コラーゲンの消化に対しどのように影響するかを検した。

鮮度良好なタラ皮の肉、鱗等を除去し、流水にて洗滌した後、水酸化カルシュームの1%懸濁液に浸漬し、時々攪拌し、3日間約5°Cに放置した。その後、これを充分水洗(10~12°C)し、次に1%硫酸アンモニア溶液(約5°C)に1日間浸漬、脱灰し、次に表皮をこすりとり、再び水洗し、これを試料として用いた。一方対照試験用として、上記と同じタラ皮を著者等の常法により硼砂緩衝液にて処理精製した。

酵素濃度 0.4% (使用液量 25 cc)、消化時間 24 時間、炭酸カルシュームにて pH 値を調整し、上記両種のタラ皮コラーゲン (1.0 g) を消化した。得た結果は第 43 表の如くである (第 2 欄参照)。

第 43 表 調製方法の異なるタラ皮コラーゲンのトリプシン消化の比較
消化温度, 25°C ; 消化時間, 24 時間 ; 酵素液の濃度, 0.4 %
Table 43. Tryptic digestion of cod skin-collagen prepared differently. Temperature of digestion, 25°C. ; period, 24 hours ; concentration of trypsin, 0.4 %.

コラーゲン調製法の種類 Kinds of collagen preparations	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	
	第 1 回の消化にて 1 st digestion	第 1 回消化処理したものを再び消化処理した際 2 nd digestion
硼砂緩衝液 (pH 9.6) にて処理 Treated with borate buffer (pH 9.6)	14.6	12.8
飽和 Ca(OH) ₂ 液にて処理 Treated with saturated Ca(OH) ₂ solution	9.2	3.7

表記の如く、著者等の常法にて硼砂処理をしたものの方が、むしろ石灰処理したものよりも消化されやすいようである。なお、本実験にて、一度消化処理した試料を再び同条件にて消化した結果は、第 43 表に併記した如くで、石灰処理したものからは、再消化により溶出する窒素量が非常に少なくなった。

上記のように、魚皮コラーゲンを調製する際に、水酸化カルシューム飽和溶液にて処理しても、また、pH 9.6 の硼砂緩衝液にて処理しても、得られたコラーゲンのトリプシンによる消化には余り差異がないようである。

3. 材料魚皮の鮮度について

魚皮の鮮度が異なることにより、これから調製されたコラーゲンがトリプシンによつて消化される状態を異にするのではないかと考えられるので、この点についても実験した。

漁獲後 5 ~ 6 時間、氷蔵したタラから剥しとつた皮をその後一昼夜氷蔵し、この皮から常法 (硼砂処理) にてコラーゲンを調製し、一方、上記の如く氷蔵した皮を、更に 15°C にて 3 日間放置、鮮度を低下させた後、これから前者と同様にコラーゲンを調製した。

消化条件は 2 の実験と同様である。得た結果は第 44 表の如くであり、なお、上記の如く一度消化した試料を再消化した結果をも同表に併記する。

第 44 表 鮮度を異にするタラ皮から調製したコラーゲンのトリプシン消化の比較
消化温度, 25°C ; 消化時間, 24 時間 ; 酵素液の濃度, 0.4 %
Table 44. Tryptic digestion of collagen from fresh and stale cod skins. Temperature of digestion, 25°C. ; period, 24 hours ; concentration of trypsin, 0.4 %.

皮の種類 Kinds of skins	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	
	第 1 回消化 1 st digestion	第 2 回消化 2 nd digestion
新鮮な皮 Fresh skin	10.4	4.8
不新鮮な皮 Stale skin	7.7	3.8

表記の如く、鮮度の低下した皮から調製した方が、むしろ幾分か消化されがたいようにも思われる。なお、再消化にては、両者ともにトリプシンによる溶出窒素量が1回目よりも減少した。

4. 酵素液に防腐剤を添加する影響

著者等は消化試験において、細菌による汚染を防ぐため、酵素液にトルオール及びクロロホルムを添加したが、GUSTAVSON は防腐剤を用いていないようである。トルオール、クロロホルム等が酵素の活性を低下させることが報告⁹⁰⁾されているから、あるいは著者等がこれを用いたために、トリプシンの活性に変化を生じ、タラ皮コラーゲン等が消化されがたかつたのではなかろうかと考え、次の実験を行った。

防腐剤としてトルオール(5滴)、クロロホルム(6滴)、トルオール+クロロホルム(各5滴)、チモール(0.3%)を、おのおの0.6%のMERK製トリプシン(GROSS単位, 15,000)溶液25ccに加え、炭酸カルシウムにてpH値を調整し、これにタラ皮コラーゲン0.5gを入れ、25°C, 24時間消化した。トリプシン溶液を1.5%に薄くし、同じものも同様に行った。得た結果は第45表の如くである。

第45表 タラ皮コラーゲンのトリプシン消化に対する防腐剤の影響

消化温度, 25°C; 消化時間, 24時間; 酵素(MERK製トリプシン, GROSS単位, 15,000)液の濃度, 0.6%

Table 45. Effect of the antiseptic on the tryptic digestion of cod skin-collagen. Temperature of digestion, 25°C.; period, 24 hours; concentration of trypsin (GROSS' unit, 15,000), 0.6%.

防腐剤の種類 Kinds of antiseptics applied	消化されたコラーゲン,% Collagen digested, %
トルオール Toluol	5.2
クロロホルム Chloroform	6.4
トルオール+クロロホルム Toluol+Chloroform	4.8
チモール Thymol	6.7
無添加 None	4.8

表記の如く、著者等の行った実験条件下にては、トルオール、クロロホルム、チモール等は、タラ皮コラーゲンに対するトリプシンの消化力に影響しないようである。

T_g の低いタラ皮コラーゲンは、トリプシンにより25°Cにても容易に消化されるというGUSTAVSONの結果に反する著者等の結果を検討するため、上記諸実験を行ったが、種々の実験条件下にても著者等の用いたタラ皮コラーゲンにては、GUSTAVSONの報告するように、容易に消化するというようなことは認められなかつた。

6-III コラーゲンのトリプシン消化に対する温度の影響

在来牛皮コラーゲンは、トリプシンにより消化されないともいわれているが、これは、トリプシンの所謂至適温度と考えられた37~40°Cにて行われた場合であつて、KUNTZEL等⁹¹⁾の結果によると消化温度が40°C以上になると、温度の上昇とともに急激に消化されるようになる。最近BORASKY及びROGER³³⁾は、collagen fibrilに対する酵素作用を電子顕微鏡を用いて研究し、collagen fibrilが酵素作用をうけるためには、先ず、加熱等によつて予め、その構成単位であるfilamentに分解することが必要であると報告し、また、サメ皮コラーゲン(T_g , 45°C)が牛皮コラーゲン(T_g , 63°C)よりも消化されやすいのは、前者が後者よりも温水に作用されやすいことが主な原因であるとのべている。前記の如く、牛皮コラーゲンが37~40°Cにて消化されず、40°C以上になると急激に消化されるという現象の原因は、BORASKY等の観察から説明出来るように思われる。

先にのべたGUSTAVSONの説、即ち、コラーゲンに対するトリプシンの消化作用の難易は、コラーゲンの polypeptide 鎖における peptide 結合相互間の水素結合の多少によるという説、及び上記のBORASKY等の観察結果等から考えると、コラーゲンのトリプシン消化に対する温度の影響は、その

コラーゲンの T_g の異なることによつて、種々であろうと考えられる。

このように、 T_g の異なることによつて、そのコラーゲンの消化に対する温度の影響が異なるということは、 T_g の種々異なる皮を取扱う水産皮の bating において重要な問題であると思われる。かくして、著者等は T_g の異なる二、三の皮コラーゲンのトリプシン消化に対する温度の影響について次のような実験を行つた。なお、 T_g も高く (60°C)、また、熱水に比較的難溶な金糸についても同様に実験した。

精製した皮コラーゲン (あるいは金糸) 1.0 g を 0.04 % の MERK 製トリプシン液 (磷酸塩緩衝液にて pH 値を 7.0 に調整) に入れ、トルオール、クロロホルム各 2 滴ずつを加え、種々の温度にて 24 時間消化した。得た結果は第 43 図の如くである。

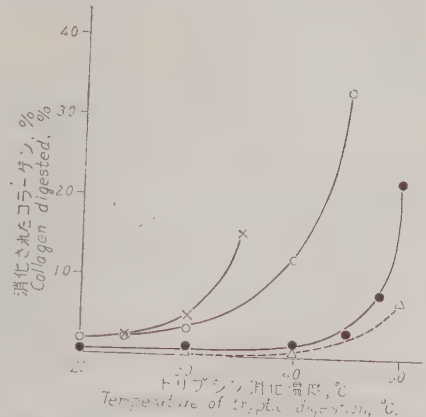
図に見る如く、 30°C にては、ユメザメ皮、ヨシキリザメ皮及び牛皮のかくコラーゲン及び金糸は、すべて同様にかなり消化されがたいが、 35°C にては、ユメザメ皮コラーゲンはかなり消化され、牛皮コラーゲンは、 45°C にても差程消化されないが、 50°C にては、比較的少量に消化される。ヨシキリザメ皮コラーゲンは、上記 2 者の中間的性質をしめし、金糸は、牛皮コラーゲンよりも一層消化されがたいようである。

上記の結果から考えると、もしも、普通消化試験に多く用いられるような $35\sim 40^\circ\text{C}$ にて消化が行われるならば、ユメザメ皮 > ヨシキリザメ皮 > 牛皮 > 金糸の順に消化されやすいことになり、これは、それらの T_g の順序と大約一致する。

かくして、魚皮を bating する際には、その皮の T_g を考慮して処理温度を定めることが必要である。魚皮は、すべて牛皮よりも低温度で行い、魚皮のうちでも T_g の低い冷水性のものは、特に低温度 (25°C 以下) にて行うべきである。

6-IV 高温度 (コラーゲンの熱収

縮温度以下) にて予備処理したコラーゲンの $20\sim 25^\circ\text{C}$ におけるトリプシン消化



第 43 図 コラーゲンのトリプシン消化に対する温度の影響

消化時間, 24 時間; トリプシン濃度, 0.04 % : ×, ユメザメ皮; ○, ヨシキリザメ皮; ●, 牛皮; △, 金糸

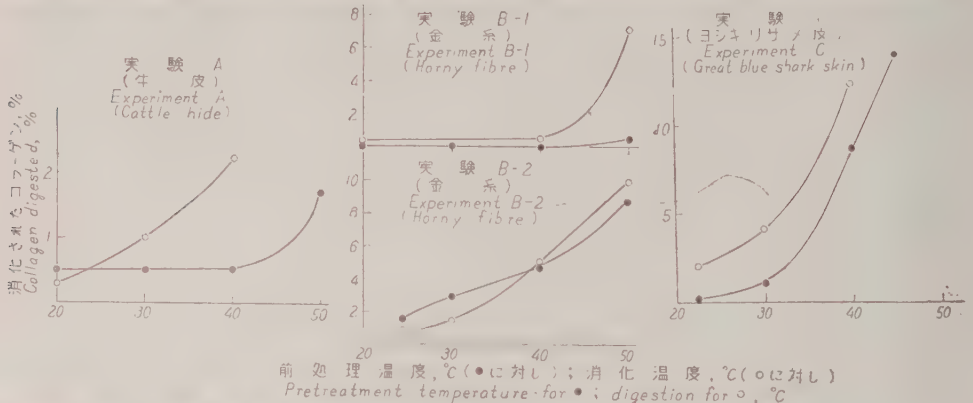
Fig. 43. Effect of the temperature on the tryptic digestion of collagen in shark and other skins. Period of digestion 24 hours; concentration of trypsin, 0.04 % : ×, deep sea shark skin-collagen; ○, great blue shark skin-collagen; ●, cattle hide-collagen; △, horny fibre.

前実験に見られたように、ある温度以上になると、コラーゲンは、トリプシンによつて容易に消化されるようになり、その温度は、コラーゲンの種類によつて異なり、 T_g の低いもののほど低温度にて消化される。もしも、前記の BORASKY 等の電子顕微鏡による観察のように、コラーゲンが酵素によつて消化される際には、先ず、collagen fibril が filament に分離し、これが酵素によつて消化されるということが事実であるならば、予め比較的高温度 (コラーゲンがトリプシンにて消化されるような温度、然しコラーゲンが熱収縮しないような温度) にてコラーゲンを加熱処理し、その後これを比較的低温 (普通ならば、そのコラーゲンがトリプシンにて消化されないような温度) にて、トリプシン消化を行うならば、このような予備加熱されたコラーゲンは消化されそうにも思われる。もしも、このような推察が事実であるならば、これは bating に対する予備処理の影響という立場から重要な問題と思われるので、この点について、次の実験を行つた。

1. 牛皮コラーゲンについての実験

牛皮コラーゲンを $20\sim 50^\circ\text{C}$ の各種温度の pH 7.0 の磷酸塩緩衝液 (クロロホルム、トルオールを添加) に浸漬し、24 時間放置した後、これらに MERK 製トリプシン 0.04 % を添加し、24 時間、 20°C にて消化した。

得た結果は第 44 図実験 A の●印にてしめたものであるが、同図とともに図示した前節Ⅲの実験結果 (○印)、即ち、予備加熱時各種温度にてトリプシン消化した結果と対比することによって明らかとなり、50°C に予備加熱することにより、僅かに消化されやすくなるのみである。



第 44 図 コラーゲンのトリプシン消化に対する予備加熱処理の影響
消化時間、24 時間；トリプシン濃度、A、B-1 及び C において 0.04%，B-2 において 0.1%
●、種々の温度にて前処理後 20°C にて消化；○、前処理なしに種々の温度にて消化
Fig. 44. Effect of the pretreatment temperature on the tryptic digestion of collagen at 20°C.
Period of digestion, 24 hours; concentration of trypsin, 0.04% in A, B-1 and C, 0.1% in B-2: ●, digested at 20°C, after pretreatments at different temperatures; ○, digested at different temperatures without pretreatments.

2. 金糸についての実験

金糸について前実験と同様の実験を行つた。酵素液の濃度が 0.04% の場合は、50°C に予備加熱しても、牛皮コラーゲンよりも一層僅かに消化されやすくなるのみであるが (第 44 図、実験 B-1 参照)、酵素濃度が 0.1% にては、予備加熱の効果が明らかにあらわれるように思われる (第 44 図、実験 B-2 参照)。

3. ヨシキリザメ皮コラーゲンについての実験

前 2 実験と同様の実験をトリプシン濃度 0.04% にて、ヨシキリザメ皮コラーゲンについて行つた。得た結果は第 44 図実験 C に図示した如くである。即ち、ヨシキリザメ皮コラーゲンにては低濃度の酵素液にても 40°C にて前処理すると、その処理効果がかなりあらわれた。

本実験の諸結果に認められるように、酵素濃度が低い場合 (0.04%) には牛皮コラーゲン及び金糸にては予備加熱の効果が余り明らかには認められないが、金糸の実験におけるが如く、酵素濃度が高く (0.1%) になると、予備加熱の効果がかなり明らかにあらわれた。ヨシキリザメ皮コラーゲンにては酵素濃度が 0.04% にても、予備加熱の効果が明らかに認められた。

このように、コラーゲンが予備加熱されることにより、低温度にてトリプシンにより消化されやすいものに変化するということが認められたが、BORASKY によれば、加熱処理によつて、collagen fibril が T_g のより低い filament に分離するとのことであるから、著者等の場合にも予備加熱され、トリプシンにより消化されやすくなったコラーゲンは、 T_g が低下していると考えられる。上記の諸実験に用いられた試料について、 T_g の変化を検して見た。

当初の T_g が 60°C 前後であつた金糸は、40~50°C に 24 時間加熱すると、55°C 附近にて緩かな収縮を開始し、約 60°C にて急激に収縮するようになった。ヨシキリザメ皮コラーゲンは 40°C にて 24 時間予備加熱すると、当初の T_g 、約 50°C が約 40°C に低下し、また、30°C に予備加熱すると、40°C 附近から徐々に収縮し始め、約 50°C にて急激に収縮した。

これら T_g の低下についての結果を前記の消化性の増大ということと定量的に結びつけて説明することは出来ないが、BORASKY の観察にもとづく著者等の予想を一応裏書するように、予備加熱したコラーゲンは、そのトリプシンによる消化性を増大し、 T_g を低下した。

本実験の結果から、皮を bating する際の条件は、bating 前の諸作業をも考慮して定めるべきであるということが出来る。

6—V 変性した金糸に対するトリプシンの作用

著者等は前諸実験において、金糸の蛋白質が 40°C 以下にてはほとんどトリプシンにて消化されず、また、予備加熱しても、トリプシンにより余り消化されやすくないことを認めた。この金糸の蛋白質は、前記したように、厳格な意味では、皮コラーゲンと同一物とはいえないと思われるが、広義のコラーゲンと考えられているものであり、これは、熱変性（収縮）しても比較的温水中に難溶性であるので、著者等は、この金糸が熱変性及び尿素変性をうけた際に、低温度（ $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）にてトリプシンによりどのように作用されるかを検し、一般の変性コラーゲンに対するトリプシンの作用を推察する資料としたいと考えた。

1. 金糸の変性

熱変性； 金糸を水中にて加熱すると、 60°C 前後にて収縮し始め、 100°C にて $1/4$ 程度に収縮する。

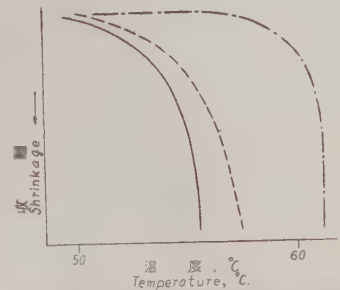
尿素変性； $40\sim 60\%$ の尿素溶液（ $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）に浸漬すると、 $3\sim 5$ 日にて収縮し始め、 30 日前後にて約 $1/2$ 程度まで収縮する。然し、その後は余り収縮を増加しない。なお、金糸は、尿素溶液中にて収縮前にも変性するようで、このことは、浸漬した金糸を収縮する以前に尿素溶液からとり出し、充分水洗し、その熱収縮状態を測定することによつて推察することが出来る（第 45 図参照）。

2. 変性した金糸のトリプシンによる消化（ 20°C における）

熱変性した金糸； 常法の如く、硼砂処理により精製した金糸 0.2g を 60°C 、あるいは 100°C にて加熱収縮せしめ、これらをそれぞれ 0.04% トリプシン溶液 25cc （ $\text{pH } 7.0$ の磷酸塩緩衝液 5cc を含有。トルオール、クロロホルム添加）に浸漬し、 20°C にて 24 時間（あるいは 68 時間）消化させた。得た結果は第 46 表の如くである。

表記の如く、金糸は、熱収縮すると、低温度（ 20°C ）にてトリプシンにより容易に消化されるようになる。なお、熱収縮率の大きいものの方が消化されやすいようである。

尿素変性した金糸； 前記のように尿素変性した（収縮したもの及び収縮しないが T_i の低下し



第 45 図 金糸の熱収縮現象に対する尿素処理の影響

— — —, 自然のままの金糸； — — —, 60% 尿素液に 2 日間浸漬した金糸； — · —, 60% 尿素液に 4 日間浸漬した金糸

Fig. 45. Hydrothermal shrinkage of the native horny fibre and that treated with urea. — — —, native horny fibre; — · —, fibre immersed in 60% urea for 2 days; — — —, fibre immersed in 60% urea for 4 days.

第 46 表 熱変性金糸に対するトリプシンの作用 消化温度、 20°C ；酵素の濃度、 0.04%

Table 46. Tryptic digestion of heat-denatured horny fibre. Temperature of digestion, 20°C .; concentration of trypsin, 0.04% .

試料の種類 Kinds of samples	消化されたコラーゲン、% Collagen digested, %	
	消化、24 時間 For 24 hours	消化、68 時間 For 68 hours
60°C の熱水中にて加熱、元長の $36\sim 40\%$ に収縮したもの Shrunk to $36\sim 40\%$ of the initial length in 60°C . water	24.5	51.7
沸騰水中にて加熱、元長の $28\sim 30\%$ に収縮したもの Shrunk to $28\sim 30\%$ of the initial length in boiling water	43.2	53.3
自然のままの金糸 Native fibre	0	0

たもの、金糸* 及び自然のまゝの金糸(硼砂処理にて精製)について、20°C にて前実験と同様なトリプシンによる消化試験を行つた。得た結果は第 47 表の如くである。

第 47 表 尿素変性した金糸に対するトリプシンの作用

消化温度, 20°C; 消化時間, 24 時間; 酵素液の濃度, 0.04 %

Table 47. Tryptic digestion of horny fibre denatured with urea. Temperature of digestion, 20°C.; period, 24 hours; concentration of trypsin, 0.04%.

試料の種類 Kinds of samples	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %	T_g , °C.
元長の 1/2 に収縮したもの Fibre shrunk to half initial length	16.2	50
収縮しないが、 T_g の低下したもの Fibre maintaining initial length, but decreasing T_g	1.5	
自然のまゝのもの Native fibre	1.2	60

表記のように、尿素溶液中にて T_g の低下 (60→50°C) したものは、20°C にてトリプシンに消化されやすくなることは、認められなかつたが、尿素溶液中にて 1/2 程度に収縮したものは、トリプシンにて 20°C において消化されやすくなつた。

3. 熱収縮した皮コラーゲンのトリプシンによる消化

牛皮コラーゲンを 63~65°C に短時間加熱し、面積が 1/1.7 に収縮したもの、及びヨシキリザメ皮コラーゲンを 52.5°C にて短時間加熱し、面積が 1/2 に収縮したもの、おのおの 3.0 g を 0.001 % トリプシン液 (pH 7) 200 cc に浸漬し、30°C にて 45 時間消化した。なお、対照試験として、熱変性等をうけない自然のまゝの上記兩種コラーゲンについても、おのおの同様に消化試験を行つた。得た結果は第 48 表の如くである。

第 48 表 熱変性した皮コラーゲンに対するトリプシンの作用

消化温度, 30°C; 消化時間, 45 時間; 酵素液濃度, 0.001 %

Table 48. Tryptic digestion of heat-denatured skin collagen. Temperature of digestion, 30°C.; period, 45 hours; concentration of trypsin, 0.001%.

試料の種類 Kinds of samples	消化されたコラーゲン, % Collagen digested, %
熱変性したヨシキリザメ皮コラーゲン Heat-denatured collagen of great blue shark skin	70.7
自然のまゝのヨシキリザメ皮コラーゲン Native collagen of great blue shark-skin	0.9
熱変性した牛皮コラーゲン Heat-denatured collagen of cattle hide	4.8
自然のまゝの牛皮コラーゲン Native collagen of cattle hide	0.3

表記のように、熱収縮した皮コラーゲンは、自然のまゝのものに比してトリプシンにより消化されやすい。なお、本実験にては、0.001 % というような稀薄なトリプシン溶液を用いたためか、熱収縮した牛皮コラーゲンは、余り消化されなかつたが、ヨシキリザメ皮コラーゲンの場合には、このような条件下にても顕著に消化された。

6-VI 考 察

著者等が本研究を行つたのは、GUSTAVSON の実験結果の如く、 T_g の低い魚皮がトリプシンにて容易に消化されるならば、 T_g の低い魚皮を取扱う場合もある水産皮の製革における bating にて、この魚皮の容易な消化ということが、重要な問題であると考えたからである。

上記の如く、著者等がタラ皮を始め種々の T_g の低い魚皮について実験した結果では GUSTAVSON によつて報告されているように、20~25°C の如き低温度にて、タラ皮コラーゲンが熱収縮したコラ

* これは硼砂緩衝液にて精製した金糸を 60 % 尿素にて変性収縮させた後、充分水洗したものであるが、これの全窒素は、20.05 % にて尿素処理前の 18.90 % よりもやゝ多量の窒素を有していた。

ーゲンと同様トリプシンにて容易に消化されるというようなことは認められなかつた。このように GUSTAVSON の結果と一致しない理由は、不明であるが、あるいは原料魚のタラの種類の差というようなこと等が関係するのではなからうか。氏の用いたタラ皮は、水洗する間に、時には縮むというようなことがあつたと報告されているが、著者等の用いたタラ皮にてはこのようなことは認められなかつた。

本実験の諸結果から、魚皮の製革において、 T_s の低い魚皮も *bating* を行うことが出来るものと考えられるが、 T_s の低い魚皮（冷水性魚の皮）ほど低温度にて *bating* することが必要であり、また、その処理温度は、その魚皮の *bating* 前の熱経歴等を考慮して行うことが必要である。 T_s の低い魚皮にては、*bating* 前に出来る限り低温度に保たれることが望ましい。

第 7 章 サメ皮の保蔵について

1. 豚やような畜産動物の皮にても、剥皮後直ちに鞣製することはまれで、一般に鞣製できる際まで皮質が腐敗しないように貯蔵する。まして、サメ皮は、牛皮等に比して、その原料の集荷が非計画的、かつ非集約的であり、また、水分を多量に含有するため、その皮質が腐敗しやすいように思われるものであるから、特に保蔵ということは、サメ皮にとつて重要な問題と考えられる。然し、この点についての研究は、ごく少く、わずかに山田⁹⁵⁾の食塩及び芒硝による保蔵試験及び西沢¹²⁾の塩皮の赤サビの発生防止についての試験の 2 報告を見るのみである。

著者等はサメ皮の保蔵方法について調べたいと考えたが、それには、先ず、鮮度判定の指標を知ることが必要と考え、このために第一着手として、サメの死後比較的短時間内に生ずる揮発性塩基素の生成機構を調べた。次に前記の結果を考慮しつつ、サメ皮の鮮度判定の指標としてどのようなものを用いることが出来るかを検討した。このような調査検討の結果、サメ皮の鮮度判定に対し適切なものが得られなかつたので、著者等は水洗したサメ皮を用い、サメ皮の保蔵方法の基礎試験として、皮の水分含有量と保蔵性との関係及び立塩漬における皮の保蔵性について調べた。

7-1 サメ皮の鮮度判定

魚の鮮度判定と同様、獣皮の鮮度判定にも揮発性塩基素素を指標として用いる場合が多いが^{96) 97) 98)}、サメは死後短時間内に多量のアンモニアを生じ、これはサメの組織中に含有される尿素由来のものである。従つて、牛皮等におけるような揮発性塩基素素による鮮度判定法をそのまま直ちに用いることは出来ないように思われる。サメ皮の鮮度判定の指標を調べるためには、先ず、上記多量のアンモニア（従つては、揮発性塩基素素）がいつに生じるかを知ることが必要と思われる。この点を次の如く調べた。

1. 死後比較的短時間内にサメの組織に生じる多量の揮発性塩基素素について

在来、死後比較的短時間内のサメに多量に生じるアンモニアは、その組織中に存在する尿素が自己分解することによつて生じたものであらうと推察されてきたが、確かなことは不明で、著者等が本実験を行つた 1948 年当時までには、僅かに、森⁹⁹⁾によつてサメ肉中にウレアーゼの存在が認められた一報告があるのみであつた。その後、著者等の研究に引きつづき、清水及び大石¹⁰⁰⁾、土屋¹⁰¹⁾、須山¹⁰²⁾等によつて多くの結果が報告された。

さて、もしもサメにおける多量のアンモニアの生成が自家消化酵素によるのであれば、サメ皮については、他の多くの組織について行われるようには揮発性塩基素素が鮮度判定の指標として用いられず、またもしも、これが腐敗細菌によつて生成したものであるならば、その際の皮質自身の腐敗とどのように関連するかが問題となる。

先ず、著者等は在来多くの人々によつて推察されていたように前記のアンモニアが自家消化酵素によるものであるか否かを確めた。而して、本実験の目的から考えると、この際アンモニアを問題として取り扱う必要があり、揮発性塩基素素が問題であるから、実験にすべて揮発性塩基素素について行つた。

サメ皮の保蔵を研究するという立場からするならば、当然サメ皮を試料とすべきであるが、海水、土壌、空気等にはウレアーゼを持った細菌が認められているから、漁獲直後のサメ皮がこれらの細菌により汚染され、この試料にたとえ防腐剤を加えても、既に附着した上記の細菌のウレアーゼによつてサメ皮中の尿素がアンモニアに変化することも考えられる。従つて、サメ皮について自家消化試験を行うことは不適当と思われる。そこでさし当り、著者等は比較的無菌的に採取することの出来るサメ肉を用いて、自家消化に際しての揮発性塩基素素の生成を検し、この結果からサメ皮の場合を推察することとした。

A 揮発性塩基素素測定方法の吟味

本実験においては生ずる揮発性塩基窒素を検するとともに尿素の減量をも検することが望ましいが、組織中の尿素を定量することは比較的容易でなく、また、尿素の微量の減少は、直接尿素を定量する場合には実験誤差にわざわざされて不正確になる憂いがある。このような理由から著者等はサメ肉の揮発性塩基窒素の増加のみを検することとした。このために、先ず、少量の揮発性塩基窒素の測定法及びその方法に対し尿素の共存がいかなる影響を及ぼすかを調べた。

方法の概要

適量（通常 5~10 g）の試料をフラスコに入れ、蒸留水 100 cc, 10 % 酢酸カリ溶液 10 cc, 及び 15 % 炭酸カリ溶液 10 cc を加え、45°C に加熱し、減圧（140 mm）下にて空気を流通させながら 30 分間蒸溜し、溜出する揮発性塩基窒素を N/50 硫酸溶液に吸収させ、N/50 苛性ソーダ溶液にて滴定し、揮発性塩基窒素を測定した。

精度について

先ず、硫酸アンモニア（及び塩化アンモニア）を用い、この方法の精度を検した。一定量の硫酸アンモニア（計算量 2.78 mg の窒素を含有）について、KJELDAHL 法にて分析して得た値（計算量の 96.2~96.8 %）を 100 とすると、前記の方法にては、同量の試料について 98.6~100.9 の値が得られた。また、1.40~0.28 mg の窒素を含有する塩化アンモニアについて、KJELDAHL 法と上記の方法とにて窒素を測定したが、両者はよく一致した。従つて、0.3~3 mg 程度の微量の揮発性塩基窒素を含有する試料を上記の減圧法にて分析するならば、比較的正しい値が得られることが解つた。

共存尿素の影響

尿素は熱に不安定なもので、特に酸側とアルカリ側において不安定なことである。BUGLIA 及び CONSTANTINO¹⁰³⁾ はサメ肉を 100~120°C にて 25 分間加熱し、アンモニアが生じることを見ている。著者等もヘラツノザメ肉のしぼり汁を 90°C 以上に 30 分間加熱すると、揮発性塩基窒素の生成することを見た。このように、サメ肉を 90°C 以上に加熱することにより揮発性塩基窒素が生成するから、前記の減圧法にては、加熱温度は低いが、強アルカリ性下で加熱するので、この方法にてサメ肉中の揮発性塩基窒素を測定しようとする、試料中の尿素が測定中にアンモニアに変じて誤差を生じる憂いがあるので、この点を次の如く調べた。

先ず、約 100 mg の尿素を有する溶液を前記の条件にて蒸溜した。この際アルカリ剤としては「炭酸カリ飽和溶液 10 cc」, 「15 % 炭酸カリ溶液 25 cc+10 % 酢酸カリ溶液 25 cc」, 「炭酸ソーダ飽和溶液 10 cc」及び「酸化マグネシウム乳濁液 10 cc」のうちの一種を用い、これらのおのおのについて実験した。得た結果によると、45°C, 40 分間の蒸溜にては、上記のアルカリ剤のいずれを用いても尿素はアンモニアに変化しないことが確かめられた。次に、100 mg の尿素と 2.63 mg の窒素（KJELDAHL 法にて得た値）を含有する硫酸アンモニアとの混合液につき前同様の実験を行つたが、尿素の影響を受けることなく、揮発性塩基窒素を測定することができた。

B 実 験 I

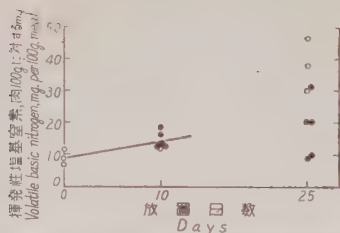
東京魚市場から入手した新鮮なヨシキリザメの魚体の中心部から肉を出来るだけ無菌的に切り取り、その小片を防腐放置し、一定時間後、その肉の揮発性塩基窒素を測定した。即ち、サメ肉 1~10 g に等量の蒸留水を加え*、トルオール、クロロホルムおのおの数滴と共に密栓容器に入れ、20~25°C に 10 日間及び 25 日間放置した後、氷醋酸を加えて自家消化を停止させ、これについて揮発性塩基窒素を測定した。得た結果は第 46 図の 1 の如くである。

図示の如く、放置前に 8 mg% の揮発性塩基窒素を有していたサメ肉が、10 日後には 12.6~18.5 mg%（一例は 37.2 mg%）となり、25 日後には 8.8~31.4 mg% となつた。

C 実 験 II

更に一層無菌の状態にてサメ肉の自家消化を行い、その間における揮発性塩基窒素の生成状態を検したいと考え、次のような実験を行つた。

* 肉が防腐剤にて完全に覆われるように加える。



第 46 図の 1 サメ肉の自家消化中における揮発性塩基窒素の生成

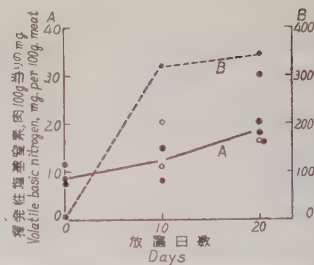
○, 用いた試料 1g; ⊕, 同前 5g;

●, 同前 10g

Fig. 46-1. Formation of volatile bases in shark meat during 25-day-autolysis.

○, weight of sample, 1g.; ⊕, 5g.;

●, 10g.



第 46 図の 2 サメ肉の自家消化中における揮発性塩基窒素の生成

A ●, 蒸留水を 5cc 加えた試料

○, " を加えないもの

B. ⊗, 対照 (トルオール, クロロホルム無添加)

Fig. 46-2. Formation of volatile bases during 20-day-autolysis.

A ●, sample added 5cc. of water;

○, sample without water.

B ⊗, control (without toluol and chloroform).

横浜沖において漁獲したホシザメから、漁獲後直ちに出来るだけ無菌的に肉を切り取り、その 1g 前後を滅菌細栓試験管に入れ、トルオール、クロロホルムにて防腐し、研究室に持ち帰り、翌日細栓を滅菌したコルビク栓にかえ、30°C に放置、一定期間後に同様に醋酸にて固定し、揮発性塩基窒素を測定した。なお、試料のうちには、トルオール、クロロホルムを加えるとともに、滅菌蒸留水 5cc を加え放置したものもある。また、対照試験としては、防腐剤を加えず、同様に放置して揮発性塩基窒素の増加を見た。得た結果は第 46 図の 2 の如くである。

図示の如く、船内にて直ちに醋酸で固定した肉の揮発性塩基窒素は、7.1~8.4 mg % であり、20 日後にも僅かに 15~20 mg % になる程度であつた。然し、防腐剤を加えない対照の試料は、10 日後には 320 mg % の揮発性塩基窒素を含有していた。

以上の二実験から、少くとも著者等の行つた実験条件下にては、サメ肉の自家消化によって生ずると考えられる揮発性塩基窒素は、10 日間に肉 100g 当り 20 mg 程度以下である。著者等の実験条件は、密封容器に肉を入れたということ及び防腐剤を加えたということ以外には、漁獲後の自然の状態と同一と考えられるが、もしも、このような条件下における実験結果から漁獲後のサメ魚体内における揮発性塩基窒素の生成機構の類推が許されるならば、他の魚類に比してサメに死後比較的短時間内に生ずる多量の揮発性塩基窒素は、大部分が細菌の作用によるもので、自家消化酵素によるものは少いように思われる。

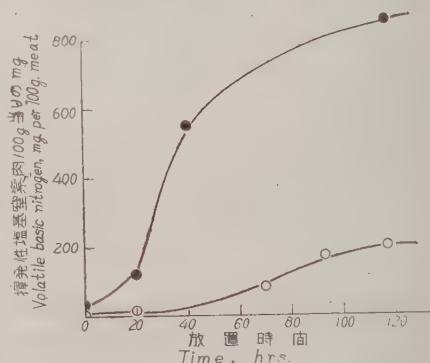
D 実験 III (水洗したサメ肉の腐敗)

前実験にも見る如く、サメは死後比較的短時間内にその肉中に多量の揮発性塩基窒素を生じるが、この揮発性塩基窒素の本源を一応確めるため、尿素等の可溶性窒素化合物を水洗除去したサメ肉とこのような水洗を行わない肉とについて、これらが放置された際の揮発性塩基窒素の生成状態を比較した。その結果は第 47 図の如くである。

図に見る如く、水洗しないサメ肉は、20 時間に 120 mg %, 118 時間に 800 mg % の揮発性塩基窒素を生じたが、水洗したものは、20 時間に僅かに 17 mg %, 118 時間に 200 mg % を生じた。

なお、水洗肉を放置した際にはいわゆる腐敗臭が多く、未水洗肉のそれはアンモニア臭であつた。

これらの結果から、サメ肉に死後比較的短時間内



第 47 図 水洗したサメ肉と水洗しないサメ肉との腐敗に際しての揮発性塩基窒素の発生状態

○, 水洗したサメ肉; ●, 水洗しないサメ肉

Fig. 47. Comparison of the formations of volatile bases during 5-day-storage in shark meat washed by water and that not washed.

○, meat washed; ●, meat untreated.

に生ずる多量の揮発性塩基窒素の本源は、肉中に存在する可溶性窒素化合物と思われる。

2. サメ肉の鮮度判定の指標について

前記の如く、サメ肉において死後比較的短時間内に多量に生じる揮発性塩基窒素は、サメ肉に存在する可溶性窒素化合物が細菌によつて分解されて生じたものの如くである。在来の説等から考えると、多分、この揮発性塩基窒素化合物の大部分はアンモニアであり、この可溶性窒素化合物の大部分は尿素と考えられる。従つて、他種動物組織の腐敗の際に生じる揮発性塩基窒素とは趣きを異にするものと考えられる。このようなサメ肉についての考えがサメ皮においても適用されるか否か、もしも適用されるならば、その際生じる揮発性塩基窒素は、鮮度判定の指標としてどのように考えたらいいかを知るため、著者等はサメ皮が腐敗する際の揮発性塩基窒素の生成状態を調べた。なお、これと共に、腐敗に関連があると考えられる二、三の化学成分（トリメチルアミン、揮発性脂肪酸）及び皮の耐熱性の変化についても調べた。

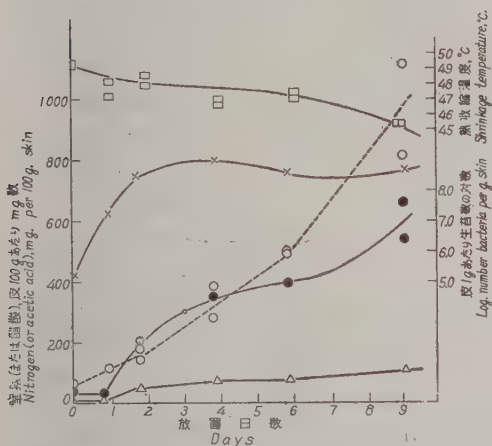
測定方法

揮発性塩基窒素は、7—1—1 に記載した減圧蒸溜法により、トリメチルアミン窒素は、揮発性塩基窒素を測定する際に得られる溜出液にホルマリンを加えて再蒸溜する方法により、揮発性脂肪酸は、FRIEDEMANN 法¹⁰⁴⁾の変法、即ち、硫酸酸性下にタングステン酸ソーダを加えて蒸溜した後、溜出液を煮沸（逆流冷却管を附し）して炭酸ガスを追い出し、冷却後苛性ソーダにて滴定する方法によつた。耐熱性は、著者等がしばしば用いる熱収縮温度（ T_s ）を測定する方法（第4章参照）によつた。

A 実験 I

細切したヨシキリザメ皮（肉は出来るだけ完全にのぞいた）10 g ずつを密栓瓶に入れ、20°C にて一定時間放置した後、その揮発性塩基窒素、トリメチルアミン、揮発性脂肪酸及び T_s を測定した。なお、この際には生菌数（塗抹法により 30°C、48 時間培養）をも同時に測定した。

得た結果は第 48 図の如くで、揮発性塩基窒素は、3~4 日目迄に急激に発生し、その後一時増加

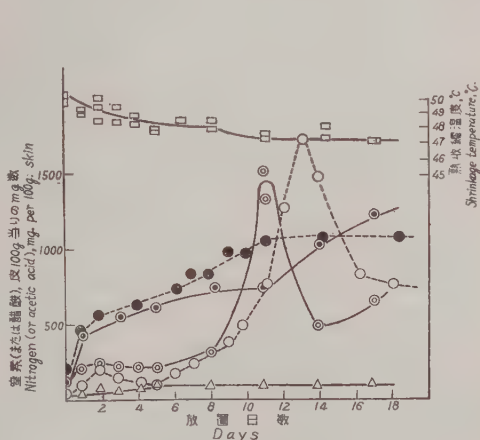


第 48 図 サメ肉を放置（9日間）した際の化学成分、熱収縮温度及び生菌数の変化

●, 揮発性塩基窒素; □, 熱収縮温度; △, トリメチルアミン窒素; ×, 生菌数; ○, 揮発性脂肪酸（醋酸に換算）

Fig. 48. Formation of volatile bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; change of shrinkage temperature and bacterial population in shark skin during 9-day-storage.

●, volatile basic nitrogen; □, shrinkage temperature; △, trimethylamine nitrogen; ×, bacterial count; ○, volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis).



第 49 図 サメ肉を放置（18日間）した際の化学成分及び熱収縮温度の変化

●, ●, 揮発性塩基窒素; △, トリメチルアミン窒素; ○, ○, 揮発性脂肪酸（醋酸に換算）; □, 熱収縮温度; 実験 A, 直線; 実験 B, 破線

Fig. 49. Formation of volatile bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; lowering of shrinkage temperature in shark skin during 18-day-storage.

●, ●, volatile basic nitrogen; △, trimethylamine; ○, ○, volatile fatty acids (expressed on an acetic acid); □, shrinkage temperature; solid lines, experiment A; broken lines, experiment B.

を停止した後6日目前後に再び増加するようである。揮発性脂肪酸及びトリメチルアミンも6日目前後を境として僅かではあるが生成が盛んになるようである。 T_1 も6～9日目において、それ以前より急激な低下を始めた。なお、放置3～4日目までの生菌数の増加と揮発性塩基窒素及びトリメチルアミンの生成との間には関連がありそうに思われる。

B 実 験 II

前実験の結果、特に6日目前後に認められた諸成分及び T_1 等の急激な変化について、より一層明瞭な結果を得たいと考え、前実験と同様の実験を更に長時間にわたって行つた。

得た結果は第49図の如くで、揮発性塩基窒素及びトリメチルアミンの生成状態及び T_1 の低下状態は、大約前実験の結果(第48図)に類似しているようである。

揮発性塩基窒素及び揮発性脂肪酸については2回の実験(その結果は第49図の実線、及び破線にて示す)を行つた。これら二実験からわかるように、揮発性脂肪酸は、5～6日迄は余り増加しないが、その後急激に増加し10～14日目に最高値に達し、その後再び急速に減少した。なお、このような現象は、高橋等¹⁰⁵⁾の行つたサメ肉の腐敗試験においても認められた。

前実験において放置6日目前後に認められた諸成分の急激な増加及び T_1 の急激な低下は、本実験においてなお一層明瞭に認められた。然し、この急激な変化のあらわれる時期は、前実験のように、諸成分及び T_1 の間にて一致せず、 T_1 にて8日目、揮発性塩基窒素にて11日目(他の一実験にては6日目)、トリメチルアミンにて14日目であつた。複雑な増減をしめた揮発性脂肪酸にては、前実験Iの場合に相当すると考えられる急激な増加は、5～6日目にあるようである。

C 実 験 III (水洗したサメ皮の腐敗)

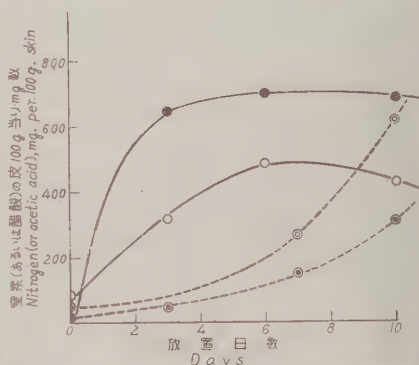
前実験の結果、サメ皮は腐敗する一短時間内に多量の揮発性塩基窒素を生じ、また、その際に T_1 急激な低下をし、諸曲線が、相互の間、多少の時間的ずれはあるが、ある時期に、すべてがやゝ急激な変化(折れまがり)をあらわすことが認められた。

これらの結果から考えると、サメ皮の腐敗の初期に生じる諸成分等の変化と、その後期に生じるこれらの変化とが、その原因を異にし、特に放置後短時間内に多量に生じる揮発性塩基窒素は、肉の場合と同様に尿素が細菌によつて分解されて生じたアンモニアであろうと考えられる。この点を確かめるため水洗したサメ皮の腐敗状態を未水洗のサメ皮と比較した。得た結果は第50図の如くである。

図に見る通りに水洗した場合には揮発性塩基窒素は生じ、前二実験と全く同様の傾向をしめたが、水洗しては、その生成量及び増加傾向が前者の二実験と異なり、その増加傾向は一様腐敗皮の場合に似ている。この結果は、先に1—Dにてサメ肉について得た結果とも類似している。従つて、この結果からサメ皮にても放置後比較的短時間内に生じる揮発性塩基窒素は、尿素等の含窒素化合物に由来し、皮質に由来するものは少いように思われる。

3. 7—1 についての考察

著者等が参考までにサメ皮に防腐剤を添加し、揮発性塩基窒素の生成を検してみた所によると、それはかなり多量に生じ、当初皮 100 g あたり 60 mg であつたものが、25°C に 5 日間放置すると 123 mg, 18 日間にて 234 mg にもなつた。同一



第50図 サメ皮を放置した際に生ずる揮発性塩基窒素及び揮発性脂肪酸に対する水洗処理の影響

生皮 { ●, 揮発性塩基窒素
○, 揮発性脂肪酸 (醋酸に換算)
水洗皮 { ●, 揮発性塩基窒素
○, 揮発性脂肪酸 (醋酸に換算)

Fig. 50. Effect of washing on formation of volatile bases and volatile fatty acids in shark skin during 10-day-storage.

In green skin :
{ ●, volatile basic nitrogen
{ ○, volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis).
In washed skin :
{ ●, volatile basic nitrogen
{ ○, volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis).

試料に防腐剤を添加せず同様に放置した際には、20 日間に 608 mg にも達した。この結果から考えると、7—I—1 に述べたサメ肉の場合のように放置後短時間内に生じる揮発性塩基窒素が細菌の作用によるとはいえないようにも思われる。然し、サメ皮は無菌的に入手することが不可能で、前記の実験に用いたサメ皮にもかなりの細菌が附着していたものと考えられ、従つて、その細菌のウレアーゼが防腐剤の添加後も、なお作用したとも考えられ*、また、第 48 図に見られるように、サメ皮の放置初期における揮発性塩基窒素の生成が生菌数の増加と関連しているようであるから、肉における同様にサメ皮においても、死後比較的短時間内に生じる多量の揮発性塩基窒素は、主として細菌によるものと思われる。なお、前記の如く、サメ皮を放置すると短時間内に多量の揮発性塩基窒素を生じるが、水洗してエキスを分けた皮は、余りこの種の窒素を生じないということから考えると、サメ皮における上記の多量の揮発性塩基窒素は、サメ肉の場合と同様に含窒素化合物（主として尿素）が細菌によつて分解されて生じたアンモニアが大部分であると考えられる。

このように、サメ皮の放置の初期において生じる多量の揮発性塩基窒素は、主として尿素が細菌により分解されて生じたアンモニアであろうと考えられるが、放置の後半における揮発性塩基窒素の再増加についてはどのように考えるべきであろうか。清水、大石¹⁰⁶⁾はサメ肉についてこの点を種々研究し、揮発性塩基窒素が再増加する際には筋肉細胞が破壊し、細胞内の尿素が分解されるのであらうと報告している。著者等はサメ皮の放置中揮発性塩基窒素が再増加する時期には皮質自身にもかなり著しい分解が生じ始めるようになると考えた。その理由は次の如くである。即ち、著者等の実験によると、サメ皮放置の初期においてはアンモニア臭を生じ、後半にてはいわゆる腐敗臭を生じること、揮発性塩基窒素の再増加とあい前後して、多分、炭水化物等の分解消失につづいて起つた皮蛋白質の腐敗に原因すると考えられる多量の揮発性脂肪酸が生じること、更には、ほぼ同じ時期に T_g が比較的著しく低下すること等から、サメ皮の腐敗の初期には尿素、炭水化物等の夾雑物が主として細菌により分解され、その後揮発性塩基窒素の再増加する前後から皮質の細菌による分解が本格的になるものと考えたからである。

このような本格的分解の有無、程度を知ることが、サメ皮の鮮度判定にとつて必要なことと思われるが、これはいかにして行ふべきであろうか。本実験にて測定した各種成分及び T_g は、これを余り満足させるものではないようであるが、一応この点について記載する。

揮発性塩基窒素：放置初期の揮発性塩基窒素の増加は、第 48 図に見られるように生菌数の増加に関連しているから、サメ皮が保蔵される場合、その揮発性塩基窒素の多少は、その皮に附着した細菌数をあらわすと考えられる。従つて、保蔵されたサメ皮に揮発性塩基窒素の少いということは、それに附着した細菌の少いことをしめし、その皮が良好に保蔵されていることをしめしている。然し一方、揮発性塩基窒素がかなり多量に含有されている場合でも、その皮が細菌に汚染されているということはいへても、革あるいはゼラチンとなるべき皮質（コラーゲン）自身が腐敗したとは、前記の諸結果及び考察から考えると、断定できない。

実験 I 及び II に認められた放置 6 日目（あるいは 11 日目）における揮発性塩基窒素の再増加は、先に記載したように、皮質自身が細菌によつて本格的に分解され始めたことをあらわすように思われるので、この際の揮発性塩基窒素量は、皮質の大約の安全限界をしめすと考えられる。然し、この揮発性塩基窒素は、主として尿素に原因すると考えられるから、皮中の尿素含有量によつて変動するはずである。而して、この含有量は漁獲後の処置等に原因してか、個体によつてかなりの差異が認められる**。従つて、皮質自身の本格的分解が始まると考えられる際の揮発性塩基窒素量は、一定したものとはならず、サメ皮の皮質の腐敗の開始を揮発性塩基窒素のある一定数値にてあらわすことは出来ない。

トリメチルアミン：腐敗に際して生じるトリメチルアミンは、トリメチルアミノオキシドが細菌により還元されて生じたものであるから、細菌の繁殖が肉質あるいは皮質自身の分解と平行す

* 7—I—1 は、これらのことを考慮して、サメ肉について自家消化を検し、その結果からサメ皮の場合を類推しようとしたものである。

** 著者等が二、三のサメ皮について、尿素を定量した結果によると、生皮中 0.28~0.8%であつた。

る場合には、トリメチルアミンの生成は、肉質あるいは皮質の分解と平行し、その生成量は、皮質等の鮮度をあらわすものとなる。然し、サメ皮が腐敗する場合には、細菌の繁殖が皮質の分解に平行しないようであるから、この際のトリメチルアミンの生成量は、細菌の繁殖状態をしめしてはいるが、皮質の分解とは関連がないものと考えられる。

揮発性脂質：この生成状態は、やや複雑であり、また試料によつて様々であり、鮮度判定の指標として用いることは困難のようである。

熱収縮温度：この温度の低下は、コラーゲン分子の側鎖結合の減少に原因するという本論文の根拠をなす仮説によると、皮質自身のある意味での分解を意味するものである。第 48 図及び 49 図に認められるように、サメ皮を放置した際には T_g は、先ず徐々に低下し、ある時期にやや急激な低下をしめた。この急激な低下は、皮質に大きな変化が生じたことを意味するもので、他の成り生成状態とあわせて考えると、これ以後に皮質自身に本格的分解が生じるように思われる。前記両図に見られるように、ヨシキリザメ皮において皮質自身が腐敗し始めたと考えられる時期には、その T_g は $45\sim 47^{\circ}\text{C}$ になる。従つて、ヨシキリザメ皮の T_g が、このような温度をしめす際には、その皮質自身が分解し始めたと推測することが出来るように思われる。然し、皮の T_g は、石灰漬、塩漬等によつてもかなり低下するから、この温度を規準とするためには、皮の処理経歴を考慮に入れた材料にたがはず、また、サメの種類により、その皮の新鮮時の T_g が種々様々であるから、 T_g を鮮度判定の指標に用いることは、実行しがたいことと思われる。

上記の考察は、すべて皮質自身の分解程度をある因子の量に求めて、これを手段として、皮質の鮮度判定を行おうとしたが、第 48 図及び 49 図に認められたようなサメ皮の放置のある時期に生じる各因子の急激な増大あるいは低下を対象として研究するならば、一応皮質自身の分解を追求することが出来るが、このような方法は、非常に手数なことで、数多くの条件について同時に実験しようとする場合等には、殆んど実行不可能である。

上記のように、サメ皮の鮮度判定に役立つものを現在なお見いだすことが出来ず、従つてサメ皮の保蔵試験を行うことが出来たが、次節では、本節の諸結果を考慮して、保蔵方法の基礎的な試験を二、三行つた。

7-11 サメ皮の保蔵方法について

7-1 に記載したように、サメ皮の鮮度判定には、他の試料について通常用いられるような揮発性塩基窒素、トリメチルアミン、揮発性脂肪酸等を用いることが出来ないが、同節の結果から考えると、サメ皮においてこのような鮮度判定の行えない原因は、サメ皮中に存在する尿素に主としてよるものと思われる。水洗して尿素等を除去したサメ皮が腐敗する際には、揮発性塩基窒素の生成は、他の試料の場合と同様であり、従つて、水洗したサメ皮については揮発性塩基窒素を鮮度判定の指標として保蔵方法を研究することが出来ると考えられる。

勿論、このような水洗皮の保蔵試験は、実際の保蔵とは種々異つた結果がえられると思われ、このような試験は、単に基礎的なモデル試験ともいうべきである。然し、サメ皮について保蔵試験を行うには前記のような障害があり、特に、著者がサメ皮の保蔵について行いたいと考えた水分量と保蔵性との関係等は、生皮について調べることが不可能と考えられる。かくして、著者等は水洗したサメ皮について一応試験を行い、その結果から實際面に適用できるような成果を得たいと考えた。

牛皮等の畜産動物皮の保蔵については多くの研究が報告されているが、サメ皮については、山田⁹⁰⁾が食塩と芒硝との保蔵効果を比較し、西沢⁹¹⁾がサメ皮の塩蔵中に生じる赤サビの防止方法を報告しているのみである。

著者等はサメ皮の水分と保蔵性との関係及びサメ皮の塩蔵（立塩漬）について、次のような実験を行つた。

1. サメ皮の保蔵性と含有水分との関係

物質に細菌が発育するためには、その物質が一定割合以上の水分を有していることが必要のようである。この水分量は研究者によつて種々異つた値が報告されている。THOM 及び LEFEVER¹⁰⁷⁾によると搾粕、その他の飼料において細菌の発育を阻止するためには、その水分含有量が 18~20% 以下であることが必要である。一方木俣¹⁰⁸⁾は細菌が寒天培養基の表面に発育するためには、培養基の水分が 60% 以上であることが必要であると云い、また WOLF¹⁰⁹⁾ 及び JONES¹⁰⁹⁾ は、上記の水分が 50% 程度以上であると報告している。

サメ皮の保蔵が比較的困難であるといわれるのは、3—I に記載したように、他の獣皮に比して多量の水分(約 70~85%)を有することにも原因すると考えられる。而して、3—I—4 に記載したように、この水分の内には、皮を 5~10 kg/cm² の圧力にて圧搾する際に出てくる水分と、このような圧力にてもおお圧出されない水分とがあり、これらは、おのおの皮の中の異つた場所に存在するようである。即ち、前者は、繊維束間の比較的広い間隙に存在する水分であり、後者は、繊維束内の狭い間隙にある水分といわゆる結合水とであると考えられる。

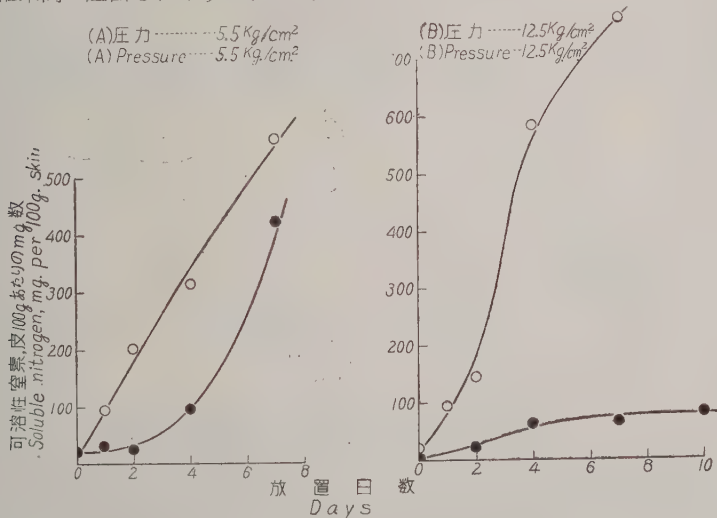
10 kg/cm² 程度に圧搾し、繊維束間の水分を除いたサメ皮(水分含有量 42~46%)は、その上にメチレンブルーのような水溶性色素をのせても殆んどそれを溶かさない。これは、圧搾皮中に残存する繊維束内の水分及び結合水に色素が溶解しがたいためと考えられるが、このことから考えると、このような水分は、細菌の繁殖にも協力することが少く、従つて、繊維束間の広い間隙の水分がのぞかれた皮は、腐敗しがたいものとなるように思われる。一方、皮を圧搾して、繊維束間の広い間隙の水分を完全にのぞくと、皮の内部の間隙はすべてごく狭いものとなり、細菌が皮の中に侵入しがたくなり、従つて、皮が腐敗しがたくなるとも考えられる。

とにかく上記のいずれの理由によるとしても、第 4 図の圧力—圧出水分量曲線に折れまがりのあらわれた水分量の前後では、その皮の腐敗速度にかなりの差異をあらわすことが考えられる。このことを確かめるため、水洗したサメ皮を圧搾、脱水して、水分含有量の種々異つた試料を作り、これらを放置腐敗させて、皮の保蔵性と含有水分との関係を調べた。

A 圧搾脱水した皮の腐敗

5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮

先ず、繊維束間の圧出されやすい水分が大部分ののぞかれると考えられる圧力、即ち、5.5 kg/cm²



第 51 図 水洗したサメ皮の腐敗に対する圧搾脱水処理の影響

○, 圧搾しない皮 ; ●, 圧搾した皮

Fig. 51. Effect of pressing on the soluble nitrogen formation in washed shark skin during storage.

○, non-pressed skin ; ●, pressed skin.

にて圧搾脱水した皮^{*}を一定日数、30~31°C に放置し、可溶性窒素の生成を検討した。なお、圧搾しない水洗皮にて対照試験を行つた。得た結果は第 51 図 (A) の如くである。

図に見る如く、圧搾しない皮は、30~31°C に放置すると、放置日数の増加とともに可溶性窒素が増加し、放置前、皮 100 g あたり 20 mg 程度であったものが、1 週間後には 550 mg 前後に増加し、皮質が速かに分解することをしめした。圧搾脱水した皮の可溶性窒素は、放置後 2 日目までは殆んど増加せず、4 日目によりやく対照皮の場合の 1/3 程度を生じ、7 日目に対照皮に近い値をしめした。

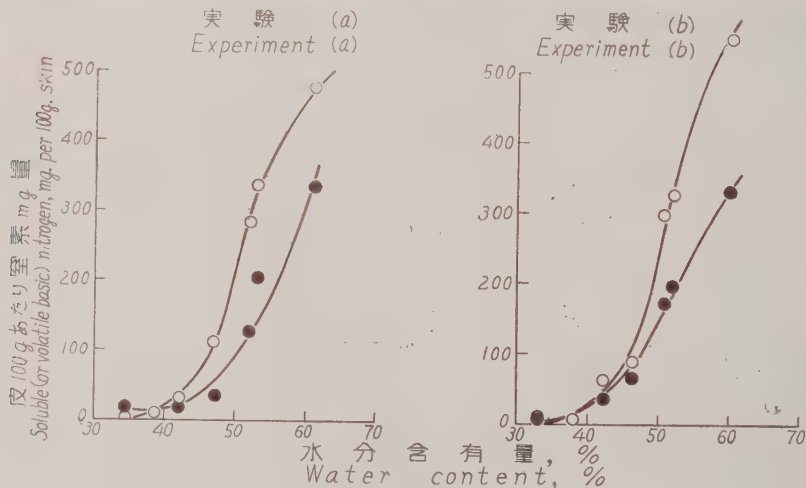
12.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮

次に繊維束間の水分を殆んど完全にのぞいたと考えられる圧搾脱水皮 (12.5 kg/cm² にて圧搾) について、前同様の試験を行つた。

得た結果は第 51 図 (B) の如く、水洗皮の可溶性窒素の増加は、前実験の場合よりも速かつたが、圧搾脱水皮は、非常に腐敗しが多く、10 日後によりやく皮 100 g あたり可溶性窒素が 80 mg 程度に達したのみであつた。

B サメ皮の腐敗と含有水分量との関係

A において認められたように、5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮も、対照皮に比して腐敗しがたいものとなるが、30~31°C に放置すると、3 日目程度から腐敗し始め、7 日目に対照皮とほぼ同程度に腐敗する。然るに、12.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮は、10 日間放置しても殆んど腐敗しない。これは、含有水分量の差異に原因するものと考えられるが、その水分とは、著者が先に考えたように皮に存在する水分全体を意味するものではなく、繊維束間及び間隙にある水分を意味するものではなからうか。この点を確めるために、圧搾して水分の種々異つた試料を作り、これらを一定日数放置して腐敗程度を比較した。即ち、水洗したアオザメ皮を圧搾し、これを細切し、その半分にて水分を測定し、他の半分を 30°C にて 10 日間放置し、可溶性窒素及び揮発性塩基窒素を測定した。殆んど同様の試験を 2 回 (実験 a 及び b) 行つた。得た結果は第 52 図の如くである。



第 52 図 水洗したサメ皮の水分含有量と腐敗との関係

○, 可溶性窒素 ; ●, 揮発性塩基窒素

Fig. 52. Influence of water content on the bacterial decomposition of washed shark skin.

○, soluble nitrogen ; ●, volatile basic nitrogen.

図に見る如く、両実験ともに、水分含有量が 40~45 % 以下の場合には、水分の増減は、細菌による可溶性窒素及び揮発性塩基窒素の生成に余り影響がないが、40~45 % 以上にては、水分の増減は、上記両者の生成に対し大なる影響をあらわす。

* 充分水洗したアオザメ皮を用いた。

2. 立塩漬処理したサメ皮の保蔵性

一般に、サメ皮を保蔵するためには塩蔵、主として撒塩漬法が用いられている。撒塩漬に際して大切なことは、充分水切れした塩皮をうるることのようで、これについては 2—I に記載した。

本項に報告する実験は、塩蔵処理に関する次のような基礎的試験である。前実験において得られた結果、即ち、皮がその水分量の減少とともに腐敗しがたくなるということに関連して、一般にいわれているように、塩蔵の保蔵効果に対し、食塩の脱水作用が大きな役割をなしているか否かについて調べた。

脱水の影響を知るため種々水分量の異つた塩皮をうる必要があるが、それには、立塩漬法によるのがよさそうに思われるので、立塩漬処理した塩皮について実験した。

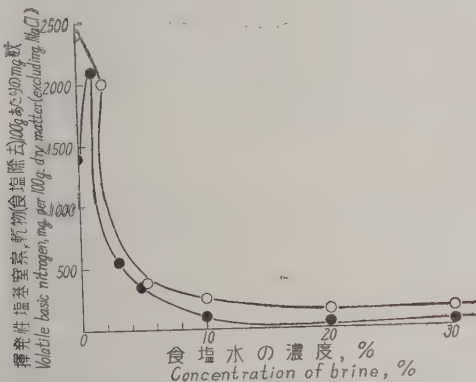
サメ皮の立塩漬についての研究は、在来全くなく、撒塩漬法について山田⁹⁵⁾、西沢¹²⁰⁾の二報告があるのみである。牛皮の立塩漬については多くの研究があり、KAYE¹¹⁰⁾によると牛皮の立塩漬には 27~33% の食塩水が必要とのことであり、また GRASSMANN, HAUSAM¹¹¹⁾ は 25% の食塩水を用いては結果が不良であると報告している。また塩皮の保蔵性に対する含有水分の影響については、STUART, FREY⁹⁶⁾ の報告がある。氏等によると水分が 49.5% 以下であると、食塩 13.6% にて完全に保蔵できるとのことである。

A 実験 1

水洗したヨシキリザメ皮を 0~30% の各種濃度の食塩水に浸漬、冷所に 2 日間放置した後、これを取りだし*、水切りした後おのおの一定量を密封容器に入れ、30°C に放置し、1 週間後にそれらの揮発性塩基窒素を定量した。なお、塩漬後試料の一部について、水分含有量及び食塩含有量を測定した。

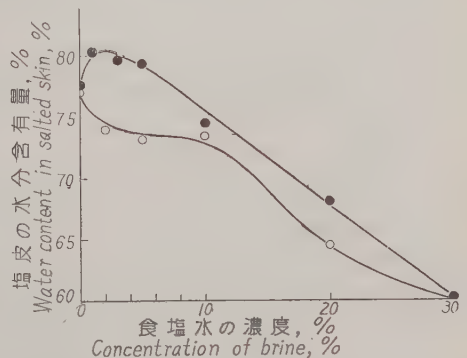
このような実験を同様の試料について 2 回行つたが、その結果は第 53 図の如くである。これによれば、使用した食塩水の濃度が 10% 以上であると、30°C にて 1 週間はかなり安全であるが、5% 以下になると急激に保蔵性が低下する。

立塩漬した皮の水分含有量は第 54 図の如くである。今かりに、この曲線を水分曲線、また、第 53 図の揮発性塩基窒素の生成曲線を腐敗曲線と略称し、これら両曲線を比較してみると、これらは、0~30% の広い範囲にては、その傾向を異にしている。即ち、試料 1 及び 2 の腐敗曲線は、と



第 53 図 予め種々の濃度の食塩水にて処理したサメ皮の腐敗 (30°C, 1 週間貯蔵)
○, 試料 1; ●, 試料 2

Fig. 53. Effect of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin, stored at 30°C. 1 week. ○, sample No. 1; ●, sample No. 2.



第 54 図 食塩水にて処理したサメ皮の水分含有量
○, 試料 1; ●, 試料 2

Fig. 54. Water content in shark skin treated with brine. ○, sample No. 1; ●, sample No. 2.

* 第 55 図に見る如く、このような条件で塩漬した皮は、その含有水分中の食塩濃度が使用した食塩水の濃度と大略一致している。従つて、このような条件にて食塩の皮への滲透は、ほぼ完了したものと思われる。

もに食塩濃度 5 % 附近にて急激にその傾斜を変化し、一方、水分曲線にては、試料 1 の場合同様な傾斜の変化が幾つかあるが、試料 2 の場合には全く認められない。また、試料 1 及び 2 にては、水分曲線が食塩濃度 10 % 以上にて顕著な低下をしめすが、腐敗曲線は 5 % 以上にて殆んど低下をしめさない。然し一方、食塩濃度 5 % 以下にては、試料 1 及び 2 のおのおのについて、上記の如き急激な傾斜を多少認められる。即ち、試料 2 においては、その腐敗曲線が食塩濃度 1.5 % にて最大値をしめし、一方水分曲線は、1.5~3 % にて最大値をひめし、濃度に多少のずれはあるが、その傾向が類似しているようである。然し試料 1 は、水分曲線も腐敗曲線も試料 2 のような最大値をしめさない。

又、前記のサメ皮の食塩含有量を、前記の立塩漬した皮の食塩含有量を測定したが、その結果は第 55 図にみる如くである。即ち、使用した食塩水の濃度と塩皮の食塩含有量とは、ほぼ比例し（図の B）、また、塩皮の食塩量を塩皮中の水分に対する百分率に換算すると（図の A）使用した食塩水の濃度（食塩/水×100）と大約一致する。

B 実 験 II

前実験の諸結果を確めるため、更に同様の実験を行った。即ち、0~10 % の食塩水にて、アオザメ皮の 1 試料及びヨシキリザメ皮の 2 試料を処理し、保蔵試験を行った。保蔵期間は 3, 7, 14 及び 24 日の 4 回について行った。

第 56 図はその保蔵試験の結果であり、第 57 図はこの際の塩皮の水分含有量である。これら 2 図に見られるように本実験の 3 試料の腐敗曲線は、一、二例外はあるが、その水分曲線と類似している。なお、試料 3（アオザメ皮）及び試料 4（ヨシキリザメ皮）にては食塩濃度 5 %, 試料 5（ヨシキリザメ皮）にては 3 % にて腐敗曲線の傾斜が急激に変化している。これらは、前実験の結果と大約同様である。

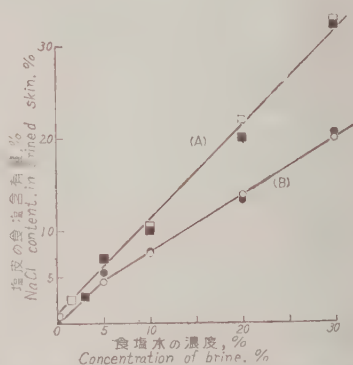
保蔵期間が 1 週間の場合には、5~10 % の食塩水にてかなりの保蔵効果が得られるが、2 週間保蔵するには、10% 食塩水にて処理してもやや困難である。

3. 7—I II についての考察

A 保蔵性と水分量との関係について

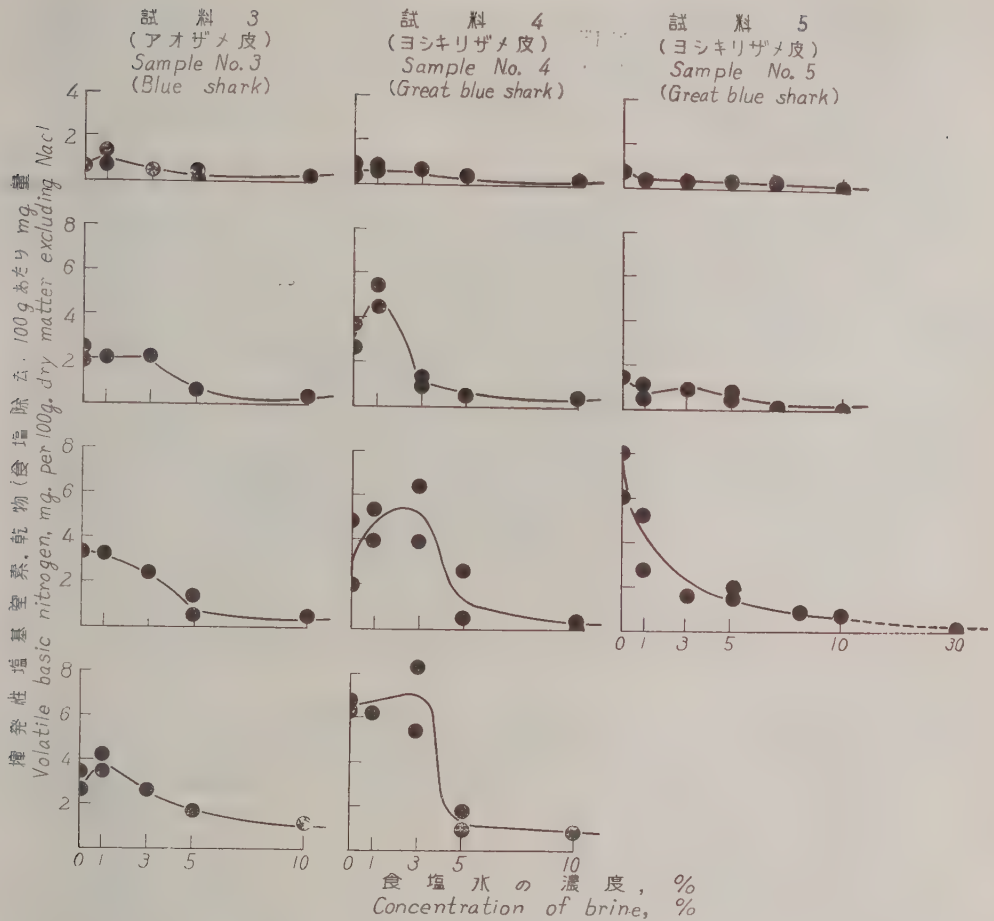
3—I—4 に記載したように、サメ皮を圧搾すると次第に透明になるが、著者等は完全に透明になった際の圧搾皮の水分量が 42~46 % であることを認め、そして、この圧搾脱水皮においては、繊維束間の広い間隙の水分が殆んど除去されていると考えた。本実験においても、圧搾されて水分が 42.3 % になった皮は、完全に透明であつた。一方、本実験で認められたように、40~45 % 以上に上る水分の増減は、腐敗速度に大きな影響をあたえるが、40~45 % 以下にては余り影響をあたえない。上記の二つの現象をあわせ考えると、繊維束間の水分が減少すると考えられる 40~45 % 迄の水分の圧脱とともに皮は著しく腐敗しがたくなり、繊維束内の水分が減少すると考えられる 40~45 % 以下における脱水は、皮の腐敗に対し前者の場合のような大きな影響をあたえないということになる。而して、このようなことがあらわれるのは、当初著者等が予想したように、繊維束間の水と繊維束内の水とで、細菌の繁殖に対する関連性が異なるということに原因するとも考えられ、また一面、繊維束間の水分の圧出除去により繊維束間の広い間隙が狭くなり、細菌の侵入が阻止されることに原因するとも考えられるが、これらの適否については今のところ何ともいえない。

本実験条件下のように、30~31°C にて 10 日間程度放置する場合には、皮を圧搾脱水し、水分

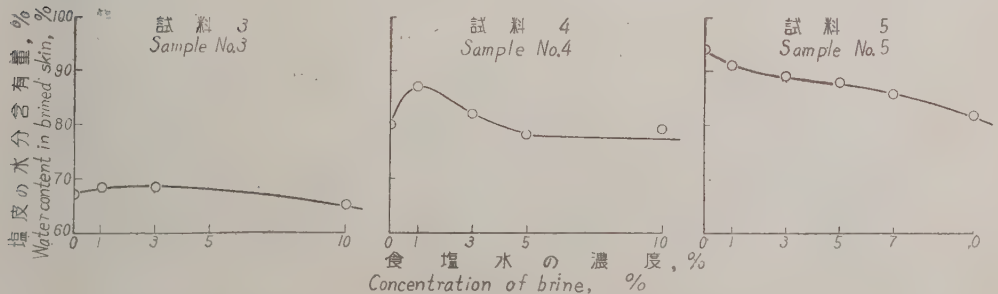


第 55 図 種々の濃度の食塩水に立塩漬したサメ皮の食塩含有量
(A) …塩皮中の水分に対する %
(B) …塩皮に対する %
○, □, 試料 1; ●, ■, 試料 2

Fig. 55. NaCl content in brined shark skin. (A), percentage of water in brined skin; (B), percentage of brined skin. ○, □, sample No. 1; ●, ■, sample No. 2.



第 56 図 予め種々の濃度の食塩水にて処理したサメ皮の腐敗 (30°C, 3~24 日間)
Fig. 56. Influence of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin (stored at 30°C. for 3~24 days).



第 57 図 種々の濃度の食塩水に立塩漬したサメ皮の水分量
Fig. 57. Water content in brined skin.

量を 32 % 程度にすると殆んど腐敗しないが、このような水分にするには、 27 kg/cm^2 ほどの高圧で圧搾する必要があり、従つて実用は困難である。細菌の繁殖に関係が深そうに思われる繊維束間の水分の大部分をのぞくにも、 10 kg/cm^2 程度の圧力が必要である。そこで、圧搾による水分の除去ということを実際の保蔵に利用するには、塩蔵と併用するのがよいと考える。

B 塩蔵処理について

通常、塩蔵の主要効果の一つは、食塩による脱水によるといわれているが、本実験の結果にても 10 % 以下の低濃度の食塩水にて処理した場合には、その腐敗曲線の形と水分曲線の形とが類似し、塩皮の保蔵に対し、脱水ということが関係ありそうである。然し、広い範囲の濃度 (0~30%) について見ると、腐敗曲線と水分曲線とはその形を異にしている (第 53 図及び 54 図参照)。また、低濃度の場合についても、食塩の保蔵性の一半は、脱水によると考えられるが、その大半は食塩の脱水作用以外の他の性質によるように思われる。何故ならば、2—A の実験に見られるように、皮を圧搾し、その水分をのぞくことによつて、 30°C にて 1 週間、腐敗しないようにさせるには、62 % 程度の水分を有する皮を水分 45 % 程度まで脱水させなければならないが、立塩漬処理にては 5~10 % 食塩水にて、前者と同様の目的が達せられ、その際、水分は、67 % から 65 % に低下するのみである (第 56 図及び第 57 図参照)。また第 56 図でヨシキリザメ皮の一試料 (試料番号 4) が 1 % 食塩水に漬けられた場合、その水分は 87 % をしめし、ヨシキリザメ皮の他の一試料 (試料番号 5) が 5 % 食塩水に漬けられた場合にも、前者と大約同程度の水分を有しているが、後者は前者に比して遙かに腐敗しがたい。ヨシキリザメ皮とアオザメ皮にて、この点を比較すればなお一層明瞭になる。従つて、食塩水にて処理した皮を、著者等の行つたような実験条件下にて保蔵する際には、その保蔵効果は食塩の脱水作用によるよりも、食塩の他の作用によるものが主であると考えられる。

食塩の脱水作用は、上記のようにその保蔵効果に余り大きな影響をあらわさないようであるが、本実験のすべての試料において、大約ながら食塩濃度 10 % 程度までは、その水分曲線と腐敗曲線とがその形を類似し、試料 2、3 及び 4 は、その濃度 1~2 % 附近にて、両曲線がともに最大値をあらわしている。このように水分曲線と腐敗曲線とに最大値があらわれ、それらが大約食塩水の同濃度にあらわれるのは何故であろうか。

コラーゲン分子の側鎖結合が稀薄食塩水にて開裂し、この開裂がある食塩濃度にて最大であるということが知られているが¹¹²⁾、これが原因して、この濃度にて最大の吸水があらわれ、また、この場合に最も腐敗し易くなるということも考えられる。然し、著者等の実験によると、4—II に記載したように、ヨシキリザメ皮のコラーゲン分子の側鎖結合が最も開裂する (T_g の低下から推定) のは、食塩水の濃度が 2~5 % 附近であるから、前記の水分曲線及び腐敗曲線の最大値のあらわれた 1~2 % とはかなり異り、従つて、分子の側鎖結合の開裂という考えからは、これら両曲線の最大値のあらわれること、及びこれらが食塩水の同一濃度にあらわれることを説明できそうには思われない。

前記の如く KAYE, GRASSMANN 等によると、立塩漬にて牛皮を完全に保蔵するためには殆んど飽和に近い食塩水を必要とするとのことであるが、著者等の結果によると、水洗したサメ皮を 5~10 % 食塩水にて処理すると、 30°C にて 1 週間程度は保蔵出来る。このように、著者等の実験において、前記の両研究者の結果よりも遙かに稀薄な食塩水にて一応保蔵の目的を達することが出来たのは、保蔵期間が短いということも考えられるが、その外に、著者等の用いた皮が充分水洗されたものであるために、エキス分が殆んどなく、またこれに附着する細菌も少なかったということ等もその原因と考えられる。

7—III 考 察

本草の研究は、サメ皮の保蔵を研究する目的で行つたものであるが、サメ皮の性質上保蔵試験は僅かにモデル的基礎試験を行ひえたのみであつた。然し一応本研究の諸結果を実用上の立場から二、

三考察してみた。

死後比較的短時間内にサメ皮に生ずる揮発性塩基窒素は、この皮に存在する可溶性含窒素化合物が細菌により分解生成したもので、従つて、この揮発性塩基窒素は、皮質自身の毀損と直接の関係はないと考えられ、この量の多少から皮質の腐敗程度を知ることは出来ない。然し、少くともサメ皮に多量の揮発性塩基窒素が生じたということは、その皮が細菌によつて著しく汚染されていることを意味するもので、従つては、皮質自身が毀損されやすい状態にあることをしめすものである。このようなサメ皮は、直ちに適当な処置、たとえば、鞣製処理、または適当な保蔵処置を行うべきである。サメ皮の可溶性含窒素化合物は、細菌の繁殖を助長させるように思われるので、剥皮後充分サメ皮を水洗し、予めこれら窒素化合物を除去しておくことが得策であろう。

サメ皮を圧搾して水分を圧出除去し、水分含有量を 30 % 程度にすると腐敗しがたくなるが、このようにするためには大なる圧力(約 27 kg/cm^2)が必要で、これは実用上困難である。また、細菌の繁殖に関係が深いように考えられる繊維束間の広い間隙にある水をのぞくためにも 10 kg/cm^2 程度の圧力が必要であるので、圧搾により水分を除去して保蔵効果をあげようとする場合には、この方法と塩蔵とを併用するのがよいと考えられる。即ち、上記の如く、サメ皮の水分含有量を 40 % 程度にするにも約 10 kg/cm^2 を必要とするが、塩蔵により脱水されると考えられる水分の半ばが $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ にて除去出来るから(3—1—4, 第7図参照), 予め可能な方法で出来るだけ水分をのぞいておけば、塩蔵に要する食塩は非常に節約出来る。

第 8 章 塩酸によりサメ皮から楯鱗が除去される機構について

サメ皮には特殊な鱗(楯鱗)があり(2・IV、参照)、この鱗は、革に残在すると都合の悪いものゝ、しかも、簡単に除去することが不可能で通常、皮あるいは革を濃塩酸にて処理して脱鱗している。この脱鱗作業は、とり革の製造作業に見られないもので、なかなか困難な作業である。この鱗をのぞくには、植物タンニン鞣の場合は、主として鞣製後、即ち、革について行っているが、クロム鞣の場合は鞣製前、即ち、生皮について行うことが必要である。植物タンニン鞣革は、濃塩酸にかなり安定であるが、クロム鞣革は、全く不安定である。

植物タンニン剤の資源にめぐまれないわが国にては、その革の使用目的の許す範囲内で出来るだけクロム鞣等他の鞣を行うことが望ましい。また、使用目的によつては、クロム鞣革が是非とも望ましいこともある。この点、サメ皮も例外でなく、クロム鞣を行いたいと思う場合がしばしばあるが、サメ皮をクロム鞣する場合には上記の如く生皮について塩酸脱鱗を行うことが必要であり、これが障害となつている。

生皮から脱鱗する方法については多くの特許があり¹¹³⁾¹¹⁴⁾、また、研究報告もあるが⁴⁾⁶⁾⁷⁾、その使用目的がかなり限られており、更に生皮が革よりも速かに塩酸に浸されやすいものであるから、皮質を損傷するものが多く、革について脱鱗作業よりも更に一層困難である。特に、工場に多量を一袋に取り扱う場合には、余程の熟練あるいは特別の処置が必要である。特別の処置としては、ホルマリンを併用する方法⁸⁵⁾がその代表的のものであろう。

上記のように、サメ皮について脱鱗を行うことが望ましいが、これはなかなか困難であつて、従つてこの方法の改善が希望され、その結果多くの特許が提出されたわけである。

この改善を行うには、先ず、その脱鱗機構について知ることが必要と思われる。然るに、従来行われた方策は、この点未解決のまま研究が行われたように思われ、なお、研究改善の余地があるものと考えられる。

本書では、この如き点に従つて、塩酸の脱鱗機構について種々調べた。先ず、サメ鱗の性質を知る手掛りとして、サメ鱗の化学成分を検した。次に、従来酸脱鱗の主要因子として塩酸によるサメ鱗からの無機成分(磷酸カルシウム)の溶出ということが考えられているので、塩酸による鱗からの磷酸カルシウムの溶出について調べた。この結果、鱗からの磷酸カルシウムの溶出が比較的極度の酸性で容易であつて、稀薄塩酸を含めた各種濃度の塩酸にてサメ皮を処理して、脱鱗の能力を検した。だが、この差別した鱗の形状を調べた。上記の諸実験から、無機成分の溶出ということは、脱鱗機構に直接の関係がなさそうで、脱鱗が可能になるためには、鱗と真皮との接合部がゆるまることが必要のようであつた。この点を更に確めるため、各種濃度の塩酸中における鱗の形状及び鱗からの溶出量素量を調べ、また、塩酸中における鱗よりもサメ皮からの溶出量素量をも検した。

8-1 サメ鱗の化学的組成

硬骨魚類の鱗の化学的組成は古くから研究され、骨の組成と大約同様で、有機物を多量に有している点が異つていと報告されている¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾。然るにサメ鱗の化学的組成は、その分析試料が調製しがたいためか、余り研究されず、僅かに清水⁴⁾、菅野⁷⁾の報告があるのみで、清水の結果によるとサメ鱗(サメの種類及び試料の調製法不明)の組成は、骨の組成と種々の点で類似していた。また、菅野はアブラツノザメ皮を酵素にて消化、皮質を溶解、鱗を単離し、これを分析し、その主成分が、磷酸カルシウムと蛋白質であることを見ている。

著者等は深海魚の一種であるユメザメ *Centroscyllium owstoni* の鱗の突起部がキノコ型をし、この突起部の上方部が剥離しやすいことを知つたので、これを剥離し、これについて化学的組成を調べた。

1. 含窒素化合物について

ユメザメ皮を水洗した後、アセトンにて脱水し、表面を小刀にてこすり、鱗の上部をはがし取った。これをエーテルに浸漬した後風乾し、次に夾雑物をのぞき、デンケーター中に貯蔵した。この試料*を用い、先ず含窒素化合物について調べた。

全窒素は、常法によった。熱水可溶性窒素は、鱗を 100 倍量の水とともに 30 分間沸騰水中に浸漬した後、水を新にして再び 30 分間加熱し、この操作を合計 5 回行い、抽出液を合し、これについて窒素を測定した。なお、熱水抽出のやゝ困難なものを調べるため、5 時間づつ 3 回、合計 15 時間加熱抽出したものについて分析した。石灰水可溶性窒素は、鱗を 100 倍量の飽和石灰水に室温にて 3 日間浸漬した後、液を新にして更に 3 日間浸漬した。この操作を更に 1 回行い、これら 3 回の石灰水を合し窒素を測定した。得た結果は第 49 表の如くである。

第 49 表 ユメザメ鱗の含窒素化合物

Table 49. Nitrogenous constituents of the scale of deep sea shark.

組 成 Constituents	固形物に対する% % of solid matter
全 窒 素 Total nitrogen	5.91
粗 蛋 白 Crude protein	33.7
熱水可溶性窒素 (100°C, 2.5 時間) Soluble nitrogen in hot water (for 2.5 hrs. at 100°C.)	3.63
熱水可溶性窒素 (100°C, 15 時間) Soluble nitrogen in hot water (for 15 hrs. at 100°C.)	5.24
飽和水酸化カルシューム溶液に溶解する窒素 Soluble nitrogen in sat. lime water	0.26

表記の如く、全窒素は 5.91 % で、この内の 60 % が 2 時間半に、また、90 % が 15 時間にて熱水抽出される。この結果から考えると、サメ鱗にも硬骨魚類の鱗と同様に、多量の ossein 等のコラーゲン様蛋白質が含有されているものと考えられる。

著者等の得た全窒素量 5.91 % に通常粗蛋白を求める際の係数 6.25 を乗じると 36.9 % になり、清水の結果 (36.82 %) とよく一致するが、上記の如く、サメ鱗の含窒素化合物中にはコラーゲン様蛋白質が多量に含有されるということが考えられるので、全窒素量に 6.25 を乗じることには、余り意味のあることとは考えられない。著者等は一度サメ鱗の含窒素化合物がコラーゲン類物質であるとして、係数 5.62 を全窒素に乗じて粗蛋白量を求めた。その値が表記の如く 33.7 % である。なお、菅野の結果も分析、計算等の方法は不明であるが、蛋白質 32.73~33.23 % である。

飽和石灰水にて鱗を 9 日間抽出した際には全窒素の約 4 % が僅かに抽出されたのみである。

2. 無機物について

前項と同様の試料を用い、サメ鱗の無機物の組成を調べた。カルシュームは重量法、燐はモリブデン酸法、炭酸は湿式法を用いて分析した。

得た結果は第 50 表の如くで、サメ鱗の無機物含有量は、硬骨魚の鱗より多少少いが、その組成は、大約同様で、大部分が燐酸カルシュームのようである。なお、これらの結果は、清水の得た結果とは大約一致するが、菅野の結果 (特に燐酸) とは多少差異がある。

前二項の分析結果から考えると、サメ鱗の主成分は燐酸カルシューム (約 60 %) とコラーゲン様蛋白質 (約 34 %) であると思われる。

8-Ⅱ 塩酸による鱗からのカルシュームの抽出

従来、ある人々は、前記の如くサメ鱗が多量の燐酸カルシュームを含有しているから、これを除去すると脱鱗を行うことが出来ると考え、実際に脱鱗を行う際、燐酸カルシュームを除去するに必

* 本試料がこのように、アセトン及びエーテル処理したものであるから、本実験の分析結果は、無脂肪無水物についての値になる。なお、サメ皮が非常に脂肪が少く、鱗も同様と考えられるので、脂肪含有量については測定しなかつた。

第 50 表 ユメザメ鱗の無機成分

Table 50. Inorganic constituents of the scale of deep sea shark.

組 成 Constituents	固形物に対する % % of solid matter
灰 分) Ash	62.1
Ca	26.1
PO ₄	36.0
CO ₂	1.05

要と思われる以上に多量の酸塩を用いるのは、単に脱鱗を容易にするためであると推察している。

然し、脱鱗処理が無機成分の溶出であるとする考えについては未だ何等の実験的証明もなく、また、多量の塩酸が脱鱗を容易にするということの意味も甚だ漠然としている。

著者等は磷酸カルシウムの溶出が脱鱗とどのように関連するかを知るため、塩酸によりサメ鱗の磷酸カルシウム（カルシウムを実験対象とした）がどのような濃度の塩酸によりどのように溶出されるかを調べた。

先ず、単離したユメザメ鱗について種々実験した後、アブラツノザメ皮について一実験を行つた。

1. ユメザメ鱗についての実験

先ず、予備試験として次のような実験を行つた。即ち、大形試験管に 30 % 食塩水 10 cc と 4.5 % 塩酸 1.0 cc（混液の酸濃度約 0.1 N）を入れ、これを 20°C の恒温槽に浸漬し、この中に前節で得たユメザメ鱗 0.1 g を入れ、攪拌しつつ、一定時間ごとに抽出液 1 cc を取り、そのカルシウムを容量法にて測定した。この結果によると、このような比較的稀薄な塩酸溶液にても 15 分間でカルシウムの抽出に完了するようになった。

次に、種々の濃度の塩酸を用いて、更に上記と同様の実験を行つた。実験方法は前者と同様であるが、この際には、鱗 0.1 g あたり酸液 5 cc を用い、食塩は添加しなかつた*。

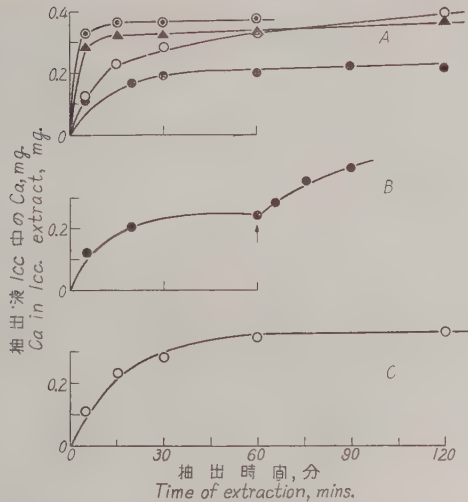
得た結果は第 58 図 A の如くで、使用した塩酸が N/10 以上の場合には、15 分間にてカルシウムが完全に抽出され、N/40 にては、60 分間にて完全に抽出された。然し N/100 にては、120 分後にも含有されるカルシウムの 1/2 程度が抽出されるのみであつた。

このように N/100 塩酸の抽出力が小さいということは、塩酸液の濃度が稀薄であるということも考えられるが、本実験に用いたユメザメ鱗 0.1 g の中には約 200 mg のカルシウムがあり、このすべてと反応するに要する N/100 塩酸は約 100 cc である。このことから考えると、A 図における N/100 塩酸 50 cc にては、60~120 分間にて完全に塩酸が消費されたことになり、この際塩酸を同濃度になるように加えれば、再びカルシウムの溶出が始まると考えられる。この点について次のような実験を行つた。

N/100 塩酸にて鱗を前同様に 60 分間抽出し、その後 N 塩酸 0.5 cc を追加し、更に抽出を続けその間におけるカルシウムの溶出量を測定した。得た結果は第 58 図 B の如くである。即ち、60 分間の第一段は A 図の場合と大略同様である。60 分後に N 塩酸 0.5 cc を追加するとカルシウムの抽出が再開され、追加 30 分後にはカルシウムの大部分が溶出する。

この結果から、N/100 のような稀薄な塩酸溶液にても充分多量にあれば、サメ鱗中のカルシウムを完全に抽出することが出来ることが解る。この点に関連して、pH 2.2 のフタル酸カリ―塩酸緩衝液を用いて抽出を行つてみた。得た結果は第 59 図 C の如くで、このような酸性の弱い酸液

* 実際には脱鱗を行う際の酸液には、皮質が酸により分解されるのを阻止するために、食塩が添加されているので、予備試験には、食塩を添加した。然し、鱗のみを用いての無機物の抽出試験には、この必要が殆んどなさそうに思われるので、本実験には食塩を用いなかつた。



第 58 図 サメ鱗から塩酸によって抽出されるカルシウム量と抽出時間との関係

○, N-HCl にて抽出; ▲, N/10-HCl にて; ○, N/40-HCl にて; ●, N/100 にて;
↑, 塩酸を追加; ○, HCl-フタル酸カリ緩衝液にて。

Fig. 58. Relation between the amount of calcium extracted from shark scale by hydrochloric acid and the time of extraction.

○, extracted by N-HCl; ▲, N/10-HCl; ○, N/40-HCl; ●, N/100-HCl; ↑, HCl was supplemented; ○, HCl-K-phthalate buffer sol. (pH 2.2).

にても、酸の絶対量が大きければ、カルシウムの抽出は完全に行われる。即ち、サメ鱗のカルシウムの抽出には酸の濃度よりも、むしろ酸の絶対量が重要な因子であることが解る。

2. アブラツノサメ皮についての実験

前項と同様な実験をアブラツノサメ皮（水分 65 % 程度）を用いて行つた。即ち、小片とした皮 1.5 g（カルシウム約 42 mg を含有）を予め 10 % 食塩水に浸漬した後、これを N/2 あるいは N/20 の塩酸（10 % 食塩を含有）60 cc に浸漬し、攪拌しつつ一定時間毎にカルシウムの溶出量を検した。本実験の浸漬処理温度は 23°C であつた。得た結果は第 59 図の如くである。

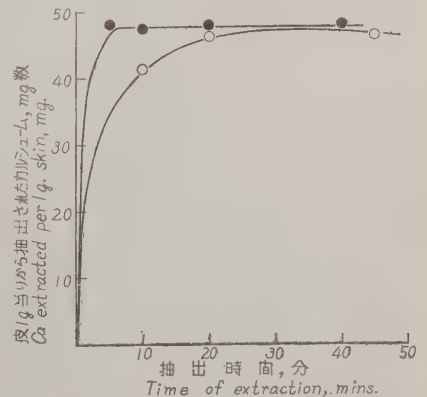
図示の如く、N/20 塩酸にても抽出量は 20 分間にて最高に達し、その抽出量から考えると、皮に附着する鱗の全カルシウムが抽出されたものと思われる。この点を確認するため、酸処理後の皮についてカルシウムを検したが、全くその存在は認められなかつた。

第 1 及び 2 項の結果から、カルシウムの抽出には、従来酸脱鱗において用いられているような濃厚な塩酸は不必要であるといえる。

8-III 脱鱗の難易に対する塩酸濃度の影響

1. アイサメ皮の酸脱鱗

塩酸による脱鱗が、この酸による鱗中の磷酸カルシウムの溶出によって行われるという在来からの考えは、かなり漠然としたものではあるが、一応これが事実とするならば、8-II の結果から考えて、抽出時間を長く、酸の使用量を多くすれば、従来用いられるよりも遙かに稀薄な塩酸にて脱鱗が可能と思われる。このように考



第 59 図 サメ皮に附着した楕鱗から塩酸によるカルシウムの抽出
●, N/2 塩酸による抽出; ○, N/20 塩酸による抽出

Fig. 59. Extraction of calcium from scales attached on shark skin by hydrochloric acid. ●, extracted by N/2 HCl; ○, extracted by N/20-HCl.

え、アイザメ皮* について従来行われているよりも稀薄な塩酸にて酸脱鱗を行つてみた。先ず、皮（予め飽和食塩水に浸漬した）を約 10 倍量（皮重量に対し）の約 1 N 弱の塩酸（食塩 10 % を含有）を用いて** 4 日間（通常の脱鱗作業にては 20~30 分）処理したが、脱鱗はなかなか困難で、濃度を約 2 N 弱に高めることによりようやく可能になった。清水† の実験結果（3.2 N）に比し、多少稀薄ではあるが、磷酸カルシウムの溶出が脱鱗の本源であるという立場からは、なお 2 N という濃度は、高すぎるように思われる。

2. アブラツノザメ皮の酸脱鱗

前項の結果から考えると、塩酸による脱鱗は、磷酸カルシウムの溶出に由来するものではなさそうに思われるので、著者等は次のような実験を行つて、この点を確め、更には脱鱗機構について他に何等かの説明を得たいと考えた。

即ち、アブラツノザメ皮を種々の濃度の塩酸にて処理し、その際の脱鱗の難易及びこの際にぎ取った鱗の形状を観察し、この二つの現象をあわせ考えることによつて脱鱗機構を知る手掛りを得た。すなわち、10 % 食塩水に予備漬した皮 1.5 g を種々濃度の塩酸液（食塩 10 % を含有）60 cc に 40 分間（23°C にて）浸漬、攪拌した後、この皮の表面を鈍刀にてこすり、鱗のとれ具合を調べ、その結果を第 51 表及び第 60 図の如くである。

第 51 表 種々の濃度の塩酸（食塩 10 % を含有）にてアブラツノザメ皮を処理した際（40 分、23°C）の鱗のとれ具合及び剝離した鱗の形状

Table 51. Relation of the concentration of HCl containing 10 % NaCl with difficulty of descaling from dog shark skin and with forms of scales removed.
(Samples treated at 23°C. for 40 mins.)

塩酸濃度 Concentration of HCl	鱗のとれ具合 Difficulty or easiness of descaling	剝離した鱗の形状 ⁺ Forms of scales removed from skins
1/2 N	困難 Difficult	突起部のみ Spines of scales only
1	同上 Difficult	同上 Spines of scales only
2	容易に脱鱗される、皮は健全 Easily removed Skin had no degradation	元形を余りくずさぬようで、大部分のものは基板が附着 Most of the scales were removed along with the basal plate with little change in their form.
3	容易に脱鱗されるが、皮は収縮し弱くなる Easily removed. Skin shrunk and its tensil strength decreased.	同上 Most of the scales were removed along with the basal plate with little change in their form.
4	皮は収縮し、全く脆くなり、表面をこすると銀面層が剝れる Skin shrunk and its tensil strength lost; grain layer was easily rubbed off from the skin.	元形とはほとんど同様であり、すべてものに基板がある。 All the scales were removed along with the basal plate without changing their form.

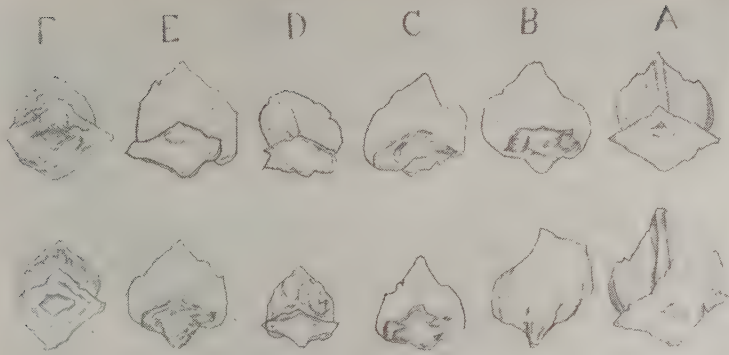
+ 第 60 図参照 cf. Fig. 60

脱鱗の難易とその際にぎ取れた鱗の形状*** とを関連させて考えると興味深いものがある。N/2 及び 1 N 塩酸にて処理すると脱鱗は困難で、この際無理にとがし取った鱗は、第 60 図の B(N/2)、C(1 N) の如く、これらは鱗の突起部のみで、この際基板は皮に残存していた。2 N 塩酸に

* この種のサメ皮のクロム鞣を行う必要があつたので、その脱鱗処理を調べることをかねて、この皮を用いた。

** 前実験のアブラツノザメ皮についての結果から考えると、この酸の使用量は、鱗のカルシウムを抽出するのに充分な量である。なお、4 日間処理した後にも酸性であつた。この点からも酸の使用量は充分であると思われる。

*** 元来、サメ鱗の形状は、2—IV に示した写真及び 60 図の A の如く、真皮に附着した比較的平な基板の上に突起部（附根が多少細い）がつき立っている。



第 60 図 種々の濃度の塩酸（食塩 10% を含有）にて処理したアブラツノザメ鱗から剝離した鱗の形状

- A, 酸処理せずに皮から剝離した鱗 (菅野の方法にて調製, 198 及び 205 頁参照);
B, N/2 塩酸にて処理した皮から無理にはがしつた鱗;
C, N塩酸にて " " "
D, 2 N塩酸にて処理した皮から剝離した鱗;
E, 3 N塩酸 " " "
F, 4 N塩酸により著しく収縮変性した皮から分離した鱗

Fig. 60. Forms of placoid scales removed from dog shark skin treated by the various concentration of hydrochloric acid containing 10 % sodium chloride.

- A, removed with enzyme-treatment from the skin without acid-treatment ;
 B, forcibly removed from the skin treated by N/2 HCl ;
 C, " " " N HCl ;
 D, easily removed from the skin treated by 2N HCl ;
 E, " " " 3N HCl ;
 F, isolated from the skin denatured by 4N HCl .

て処理すると、皮は健全であり、この表面を鈍刀等にてこすると、鱗は容易にはがれる。この剝離した鱗(第 60 図の D)は、酸処理しない鱗(第 60 図の A…同図説明参照)に比して、その形状が特に変化している点は認められない。殆んどすべてのものに基底板があり、たゞ多少集定板の周辺が酸処理しない鱗に比して、かけ落ちているように思われる。3 N 塩酸にては、鱗は容易にとれたが、皮が多少収縮し、剝離した鱗(第 60 図の E)は、2 N の場合と大約同様である。4 N 塩酸にては、皮は著しく変質し、全く抗張力を失った。この際の鱗(第 60 図の F)を変質した皮から分けとつて観察すると、酸処理しないものと殆んど同様である。

前記の如く、N/2 及び 1N 塩酸にて処理すると、脱鱗は困難で、この際無理にはがすと、鱗の突起部のみがとれ、基底板は皮に残つた。これは、多分、この程度の濃度の塩酸にてサメ皮を処理すると鱗と皮との接合部は弱まらず、この鱗を無理に剝離しようとしてこすると、鱗自身が比較的脆弱になつているため、突起部の附根からもぎ取れるのであろう。前節の実験結果から考えると、N/2 塩酸にて皮を処理した際には、鱗の磷酸カルシュームは、殆んど完全に溶出されているはずで、このことを上記の結果とあわせ考えると次のようなことが解る。即ち、鱗から磷酸カルシュームを除去すると、鱗自身は、脆弱になるが、基底板と真皮とを結合させている力は、弱まらない。従つて、鱗から磷酸カルシュームを除去するということは、脱鱗効果の主要因子ではないように思われる。

8—IV サメ鱗を酸処理する際の鱗の変形及び含窒素化合物の溶出

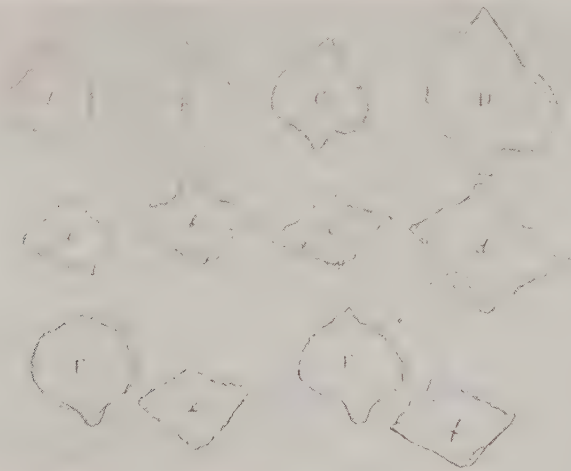
1 N以下の塩酸にてサメ皮を処理すると、鱗と皮との結合力が弱まらず、2 N以上になると、この結合力が弱まるようである。2—IVに記載したように、サメ鱗は、真皮のコラーゲン繊維に連結し、また、多少基底板が真皮に入りこんでいるようである。従つて、鱗が2 N以上の塩酸で剝離されるようになる際には、鱗とコラーゲン繊維との連結が切れることと、多少ではあるが真皮層にはいりこみ機械的に結合力を強めている部分が緩んで鱗がぬけやすくなることが考えられる。このような現象の生じる原因としては、先ず、当然結合部の溶解ということが考えられるが、一方サメ鱗の主要成分がコラーゲン様蛋白 (ossein) であることから考えると、脱灰されて脆弱になつた鱗がある濃度以上の塩酸によつて収縮変性し、一層脆弱なものとなり*、皮からもぎ取れるとも考えられる。また、このような溶解、あるいは収縮が生じるとすれば、基底板が真皮に埋れることによつて多少とも鱗と皮との結合に役立つと考えられる機械的な力が弱まることも考えられる。

このように考え、アブラツノザメ皮及び単離したアブラツノザメ鱗を種々の濃度の塩酸にて処理して、溶出窒素量を測定し、また一方、単離した鱗を同様に処理して、その変形を調べた。

1. 鱗の変形

鱗と真皮との接合部の溶解ということが、もしも、鱗自身の溶解によるものであれば、鱗に変形が生じ、また一方、収縮が生じるとしても、当然変形が生じるはずであるから、先ず、鱗の変形について調べた。

アブラツノザメ皮から菅野の方法により単離した鱗の1個を10%食塩水中に浸漬し、顕微鏡下にてその形状を観察し、次に食塩水を塩酸(食塩10%を含有)にておきかえて、30~40分後における形状を再び観察した。この際、先ず鱗を食塩水に入れ、また、塩酸に食塩を添加したのは、前記の如く、皮から脱鱗する際皮質の安定のためこれと同様の処理を行うのでこのようにしたが、また、鱗自身も塩酸のみにて処理すると、食塩の添加された場合よりも酸膨潤及び分解が多量に生じるとも考えられるので、上記のように食塩を併用した。上記の如く観察した鱗を摸写したものが第



第 61 図 種々の濃度の塩酸(食塩 10% 含有)にて処理した際のアブラツノザメ鱗の変形

A, a, B, b...2N 塩酸にて処理

C, c, D, d...1N 塩酸 "

E, e, F, f...N/2 塩酸 "

大文字のもの、突起部の形状；小文字のもの、基底板の形状；

実線、酸処理前の形状；点線、酸処理後の形状

Fig. 61. Deformation of dog shark scales treated by various concentrations of hydrochloric acid containing 10% sodium chloride.

A, a, B, and b, treated by 2N HCl; C, c, D, and d, treated by 1N HCl;

E, e, F, and f, treated by N/2 HCl; capitle letters, forms of spines; small letters, basal plates; solid lines, forms before the treatment; dotted lines, after the treatment.

* 皮コラーゲンを濃塩酸にて処理すると、収縮し、抗張力が著しく低下する(5—II, 参照)

61 図である。

図中、アルファベットの太文字であらわしたのが突起部、小文字が基底板である。なお、これらすべての場合、実線にてしめしたのが酸処理前の形状、点線が処理後のものである。

図に見る如く、2 N塩酸にては、突起部も基底板もともに酸処理によつて形が小さくなり、1 N塩酸にては、基底板のみが小さくなった。N/2 塩酸にては両者とも変化しなかつた*。

上記の結果（基底板の変形）及び 8—III—2 の実験（脱鱗の難易）をあわせ考えると、両者にて濃度に多少のずれはあるが、基底板の小さくなったものは、脱鱗が可能のように思われる。従つて、基底板が小さくなるということは、脱鱗機構に関連するようである。これら二現象についての諸結果の間には多少濃度にずれがあり、この点不満足のものであるが、この濃度のずれは、次のように説明出来そうに思われる。即ち、これらの実験が別個の試料についての実験で、特に鱗はこれを皮から単離するため 4 %パンクレアチン液に 10 日間、29°C にて浸漬したもので、この間多少変性し、このような処理をうけない皮に附着したままの鱗よりも不安定になつたとも考えられる。また、鱗が小さくなるということが収縮によるものであるとすると、1 N塩酸にては、その作用が弱く、突起部を収縮しえず、基底板は、収縮することが出来るが、なおこれかなりの強度を有していて、従つて、皮から鱗がはがれがたいとも考えられる。これらのようなことが上記二結果の間に濃度のずれを生じたのではなからうか。このように、濃度にずれがあり、それについての説明も推察の範囲を出ないが、一応基底板が小さくなると、脱鱗が可能になるように考えられる。

2. 含窒素化合物の溶出

前実験の如く、2 N塩酸にて鱗が小さくなるが、この原因としては、鱗の有機物の溶解ということも考えられる。もしもこれが事実であれば、この有機物の溶解ということが脱鱗機構の本源をなすものとも思われる。然し、菅野⁷⁾の実験結果によると、鱗の蛋白質は、3 N塩酸に差程溶解しないようである。この点を確めるため、次のような実験を行つた。前実験に用いたと同様のアブラツノザメ鱗 0.2 g を秤量し、これを 10 % 食塩水に 1 夜浸漬した後、種々の濃度の塩酸（食塩 10 % を含有）に移し、30 分間時々攪拌しつつ放置した後、濾別し、濾液中の窒素量を測定した。このようにして得た鱗からの溶出窒素量は第 52 表の如くである。

第 52 表 サメ鱗を塩酸（食塩 10 % を含有）処理した際の酸濃度と窒素溶出量との関係
（30 分、23°C）

Table 52. Amount of soluble nitrogen from shark scale treated by various concentrations of HCl containing 10 % NaCl. (23°C., 30 mins.)

塩酸濃度, N Concentration of HCl, normal	溶出窒素量, 全窒素に対する % Soluble nitrogen, % of total nitrogen
1/2	1.7
2	2.6
3	4.3

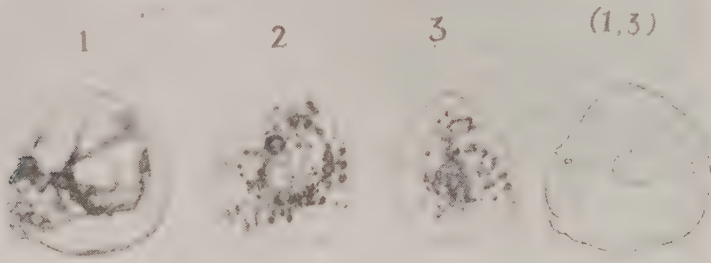
表記の如く、鱗が収縮し、脱鱗が可能になるような濃度（2 N）にても 2.6 %（全窒素に対し）程度の窒素の溶出が認められるのみで、この程度の溶出量は、前記の鱗が小形になる現象を鱗の溶解によるものとして説明するには過少であり、ましてや、鱗が小形になる以前の濃度（N/2）の塩酸にても 1.7 %程度の窒素の溶出が認められ、この量を 2 Nの際の溶出量から差引くと、鱗の小形になることを溶解であると説明するに役立つ溶解量は、ますます小さなものとなる。従つて、鱗が小形になるのは、溶解によるのではなさそうに思われる。

3. サメ鱗の収縮

前諸項に記載したように、サメ鱗は、ある濃度以上の塩酸により小形になるが、これは、前項の結果から考えると、鱗の溶解ということによるものではなさそうである。溶解でないとすると、収

* f は、酸処理のものが一部分形が變つてゐるが、これは小形になつたのではなく、折れまがつたものと思われる。

縮ということが考えられる。即ち、鱗の主要蛋白と考えられるコラーゲン様蛋白 *ossien* が濃塩酸により変性、収縮したことが考えられる。このことを確かめる一手段として、次のような実験を行った。即ち、単離したユメザメ鱗の突起部の周辺近くに一つの小さな孔をあけ、この鱗を 2 N 塩酸（食塩 10 % を含有）に浸漬（20 °C）、鱗の変形する様子を追跡、観察した。第 62 図はこの様子を図示したものである。



第 62 図 ユメザメ鱗の 2 N 塩酸（食塩 10 % を含有）溶液中における変形
1, 塩酸浸漬前； 2, 浸漬 4 分間（20 °C）； 3, 浸漬 6 分間； (1, 3), 1 と 3 との比較図
Fig. 62. Deformation of deep sea shark scale treated 2N hydrochloric acid containing 10 % sodium chloride. 1, untreated; 2, treated for 4 mins. at 20 °C.; 3, for 6 mins. at 20 °C.; (1, 3), comparison between Nos. 1 and 3.

浸漬前の形（1）と浸漬後 6 分目（3）とを比較模写した（1, 3）図から解るように、酸処理により鱗の小さくなった割合には、孔と鱗の周辺との距離が変化していない。このことから考えると、鱗が酸によって小さくなるのは、鱗が溶解したのではなく、収縮したものと思われる。

4. アイザメ生皮及び酸処理したアイザメ皮のおのおのから剥離した鱗の組織について

比較的マクロな観察によると、鱗は濃塩酸により収縮するようであるが、このような酸処理を行うと、鱗の組織がどのように変化をうけるかを一応調べてみた。本実験には検鏡試料作製の都合上、出来るだけ大形の鱗が実験材料として望ましいので、著者等は入手可能な範囲で最も大形であるアイザメ鱗を用いた。即ち、アイザメ生皮から鱗を剥離し^{*}、これをスライドガラスにのせカナダバールームに埋没し、砥石にてある程度磨いた後、これを裏返して再び磨り、垂直方向の断面について薄片を作った。また一方、2 N 塩酸（食塩 10 % を含有）にて 30 分間処理したアイザメ皮から鱗を剥離し^{**}、これを前者と同様に処理して薄片を作った。これら両者を位相差顕微鏡にて検鏡した。これらの顕微鏡写真は写真 H である。

写真 H の第 H-1 ~ 3 図は、生皮から剥離したものの写真であるが、第 H-1 図に見られるように、生皮から剥離したものは随分分岐した神経等と思われる繊維状の組織が明かに認められる。また、第 H-2 及び 3 図に見られるように基底板の底部（真皮との接触部）には繊維状組織が認められ、これは、2-IV に記載した観察結果（真皮から繊維が柄鱗にはいりこむ）を裏書きするものであろう。

酸処理した皮からはがした鱗の顕微鏡写真は写真 H の第 H-4 ~ 6 図で、これらの写真に見られるように、これらの鱗は概して前者よりも繊維組織が認められず、第 H-5 図の如く、多少繊維の見られるようなものもあるが、大部分は第 H-6 図の如く認めがたい。基底板の底部の繊維組織は見られない。これは、この部分が皮から鱗が剥離された際に皮に残在したために見られないのか、あるいは、このような組織が酸処理によって認められなくなったためかと思われるが、そのいずれであるかは解らない。

* 剥離することは非常に困難で、真皮層の一部がともにはがれる場合が多かった。

** 剥離は非常に容易で、皮は健全であつた。

なお、生皮から無理にはがし取つた鱗には真皮の一部が附着しているが、酸処理した皮からの鱗は真皮の附着したものはなかつた。また、前者の鱗は、非常に鞏固であつたが、後者は、はなはだ脆弱であつた。

8—V サメ皮を酸処理する際の含窒素化合物の溶出

前節においては、脱鱗機構の本源と考えられる真皮と鱗との接合部の弱まりを、鱗の側から調べたわけであるが、真皮の側からも調べる必要があると考えた。真皮の方から考えるとすると、鱗の真下の繊維の溶解ということ調べるのが最も必要であるが、このようなことは、困難なことであるので、著者等は一応鱗付のサメ皮を酸処理し、溶出窒素量を測定してみた。即ち、予め塩蔵した1.5 g のアブラツノザメ皮を種々の濃度の塩酸（食塩 10 % を含有）60cc に 40 分間攪拌しつつ浸漬し、かくして抽出された窒素量を測定した。得た結果は第 53 表の如くである。

第 53 表 サメ皮を塩酸（食塩 10 % を含有）処理する際の溶出窒素量と酸濃度との関係
（20°C, 60 分間処理）

Table 53. Amount of soluble nitrogen from shark skin treated by various concentrations of HCl containing 10 % NaCl. (20°C., 60 mins.)

塩酸濃度, N Concentration of HCl, normal	溶出窒素量, 全窒素に対する % Soluble nitrogen, % of total nitrogen
1/2	0.9
1	1.1
2	3.5
3	4.6
4	6.8

表記の如く、脱鱗の困難な N/2 及び 1 N の塩酸にては、溶出窒素量は、皮の全窒素に対し 1 % 前後であるが、脱鱗が可能である 2 N 以上に高まると急激に増加する。この結果から考えると、脱鱗機構に皮質の溶解ということが関係ありそうにも思われる。

8—VI 考 察

本実験の諸結果から、著者等は塩酸の脱鱗機構について次のようなことを考える。8—II の結果に見られるように、サメ皮の無機成分（磷酸カルシウム）の溶出は、ごく稀薄な塩酸にても使用量さえ充分多ければ完全に行われるが、無機成分がたとえ完全にのぞかれても、塩酸がある程度以上の濃度にならないと脱鱗は不可能である。従つて、濃塩酸によるサメ皮の脱鱗が鱗の無機成分の溶出によるという在来のは考えは、正当でない。

8—IV において、サメ鱗が濃塩酸にて小形になる理由を説明するために、濃塩酸による鱗の含窒素化合物の溶出について調べ、N/2 塩酸（脱鱗不可能）にて 1.7 %（鱗の全窒素に対し）2 N 塩酸（脱鱗可能）にて 2.6 % の窒素の溶出を認め、これらの結果から鱗が小形になるのは、有機物の溶解に原因するものではないと考えた。而して、この実験結果は、もしも、サメ鱗の基底部の溶解による鱗と真皮との接合部の弱化という立場から考えると、注意する必要があるようにも思われる。即ち、鱗と真皮との接合部が溶解し、結合力が弱まり、脱鱗が可能になるという考え方を一応支持するものである。然し、積極的にこのような考えを支持するのには得られた溶出量が僅少であり、またこのような微量な溶解に脱鱗が原因することを説明するための実験方法が考えられないので、現在のところ、サメ鱗の有機物の溶解が脱鱗機構に関係ありとは断言出来ない。

脱鱗が可能になるような塩酸にて、サメ鱗は収縮するようであるが、これは、サメ鱗の主要成分であるコラーゲン様蛋白質 *ossien* が濃塩酸にて変性した結果と考えられ、この収縮した鱗は、収縮前のものに比しはるかに脆弱である。従つて、このように脆弱になつた鱗が、皮の表面を摩擦されることによつて、真皮から脱落するのではなからうか。なお、この際多少ながら真皮層に埋まつた鱗の基底板が収縮により、そのつけ根が機械的にゆるむということが脱鱗に効果を与えることも考

られる。

なお、一方より皮を酸処理する場合、塩酸の濃度が脱鱗可能なほどに高まると、溶出窒素量が急激に増加するが、このことから考えると、皮質の溶解ということが脱鱗に関係ありそうに思われる。

脱鱗機構の本源については、上記のようにいくつかのことが考えられ、いずれが真の本源であるか不明ではあるが、各種濃度の塩酸にてサメ皮を処理し、これからはがし取った鱗を観察すると、2 N塩酸及び3 N塩酸にて処理した皮から分離した鱗（第 60 図の D 及び E）は、未処理鱗（同図、A）及び 4 N塩酸にて全く変質した皮から分離した鱗（同図、F）に比して、その基底板の周辺が破損している。これは、D 及び E を剥離する際にその基底板の下部の一部が真皮層に附着残留してもぎ取られたためと考えられる。もしも、このような推察が正しいとすれば、2 N塩酸及び 3 N塩酸にて処理したサメ皮から剥離した鱗の基底板の周辺の破損していることは、脱鱗機構の本源として前記の如くいろいろと考えられるもののうち「脱鱗が可能になるのは、鱗が濃塩酸により変性収縮して脆弱となり、真皮層からもぎ取れるようになるためである」という考えを支持するものと考えられる。

上記の如く、脱鱗機構に関して、なお、完全な説明を与えることは出来ないが、今迄のところ著者等は「塩酸による収縮をともなう鱗の脆弱化」が有力な原因であると考えている。従つて、脱鱗作業あるいはその改善を行う際には、上記の点を考慮して行うのがよいと思われる。一、二この点について考えてみる。脱鱗処理を行うのには、皮質が安定で、鱗のみが変質収縮する条件を選ぶことが大切である。本実験に見る如く、食塩を 10 % 含有する 2 N塩酸にて、30 分間、20°C にて処理することは、この条件を一応満足させるものであるが、この点更に研究する必要がある。著者等の経験によると、食塩と硫酸ソーダとを併用するとこの条件を一層満足させるようである。また、皮質を安定にするためにホルマリンを塩酸に添加する場合⁸⁵⁾があるが、この際には、鱗の ossein もホルマリンにて強化され、酸による収縮脆弱化が生じがたくなると考えられるから、ホルマリンを混用する際には、皮質の安定と鱗の強化とのつりあいを考えて行うべきである。事実、著者等がホルマリンにてアブラツノザメ皮を予備処理し、塩酸にて脱鱗したところ、ホルマリンが余り濃すぎても脱鱗が困難となり、著者等の実験範囲内では、2.9 N 塩酸にて脱鱗する場合、0.1 % ホルムアルデヒド溶液を皮の 20 倍量用いた時に脱鱗も容易で、皮も安定であつた。なお、この際には酸液中に食塩を添加しなかつた。

第 9 章 濃塩酸によるサメ植物タンニン鞣革の品質低下

前章において、塩酸によるサメ皮の脱鱗機構を推定したが、本章においては、広く一般に行われているサメ植物タンニン鞣革の酸脱鱗処理による革の品質低下を検討した。再三記載したように、サメ皮には革に残存すると都合の悪い鱗鱗があり、これをのぞくためには、濃塩酸にて脱鱗処理が行われている。生皮について、このような塩酸処理を行うことは、5—II 及び V に記載したように、皮質の損傷が生じやすいので、一般には皮を鱗つきのまま鞣製し、革となした後、酸処理して脱鱗を行っている。クロム鞣革は酸で侵されるため、植物タンニン鞣したサメ革について酸脱鱗が行われている¹¹⁷⁾。然し、植物タンニン鞣革の酸脱鱗においても、その処理条件によつては革が損傷されることがある。この点について今迄にも研究した人⁵⁾¹¹⁸⁾はあるが、これらの人々は、酸にて革が侵されたということを革の外観の損傷の有無によつて判定し、外観上損傷のあらわれない場合にどのような影響があつたかということは考えていない。

HOBBS¹¹⁹⁾ は酸を含有した牛植物タンニン鞣革が長期間放置されると、この革の熱収縮温度(T_s)が低下することを見ている。元来、鞣剤が皮を鞣す主要な働きは、その皮のコラーゲン分子間に側鎖結合を作り、皮の安定性を増大させることによる⁴⁹⁾。また、先に第 4 章に記載したように、皮の T_s は、そのコラーゲン分子の側鎖結合の多少及び強弱を推測させるものである。このようなことから考えると、HOBBS の革が T_s を低下したのは、酸による革のコラーゲンの分解あるいはコラーゲンとタンニンとの結合が切れたことをしめすもので、従つて、革の品質低下を意味するものと思われる。このような品質低下は、在来の簡単な外観検査や化学成分の分析では知ることは困難であろう。

サメ革の酸脱鱗の場合には、たとえ短時間であつても、かなり濃厚 (10~15 % 程度) な塩酸で、かなり高温 (40~45°C) にて処理するのであるから、外観上損傷のない場合にも革の品質がかなり低下することが考えられる。そして、この品質の低下は、多分上記のようなコラーゲンの分解あるいはタンニン剤とコラーゲンとの結合の開裂によつて生ずるものと考えられる。もしも、この考えが正当であれば、酸処理による革の T_s の変化を調べることによつて、酸による革の品質低下の状態を知ることができ、従つては、酸処理する際に注意すべき事項を知ることが出来ると思われる。

著者等はこのように考えて、サメ植物タンニン鞣革の濃塩酸による品質の低下を T_s を指標として調べた。

9—I 試料について

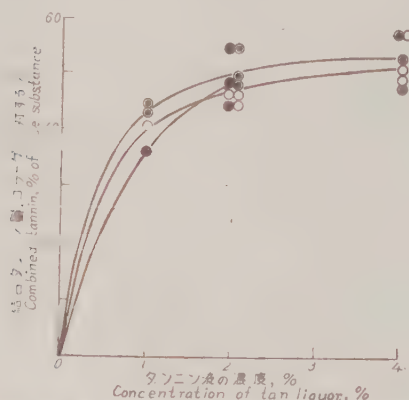
1. 試料の調製

ヨシキリザメ皮の表皮をすきとつた真皮層を 10~15°C にて 3 日間、0.3 % 水酸化カルシューム液にて石灰漬した後、数時間水洗し、次に 0.5 % 硫酸アンモニウム溶液に一夜浸漬、再び数時間水洗、脱灰した。この真皮 (T_s 49.2°C) を *cutch*, *wattle*, *bisulfited quebracho*, *myrobalans* 等の植物タンニン剤の溶液 (皮の 12 倍量) に、おのおの浸漬し、次第に濃度を高めながら鞣製した。即ち、先ず 1 % タンニン液に 20 日間、次に 2 % 液に 40 日間、最後に 4 % 液に 40 日間浸漬した。この間、液温は約 20°C、液の pH 値は苛性ソーダあるいは醋酸にて 4.5~5.0 に調節した。なお、*myrobalans* 液は、その果実を抽出、調製し、実験の都合上その濃度を測定しなかつたので、これを用いて鞣製を行つた際には、ただ比較的薄い液から濃い液に移すというような方法で行つた。

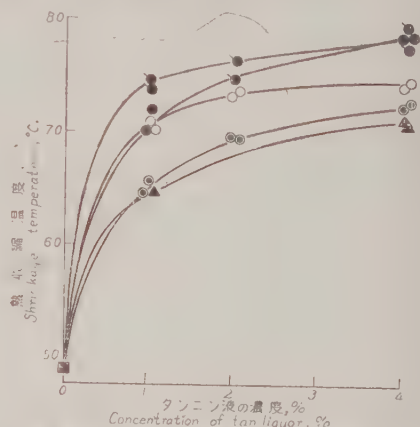
上記のように各種植物タンニン剤の各種濃度にて鞣製した革を十分に流水にて洗滌し、非タンニン分をのぞき、これらを実験材料として用いた。

2. 鞣液濃度のサメ革結合タンニン量 (及び熱収縮温度) に対する影響

前記の試料について結合タンニン量*（以下、 T_c と略記。このものは、鞣製度の指標として広く用いられてゐる）及び T_h （第4章に記載した方法によつて測定）を測定した。これらの値は、以下に記載する諸実験においてのべるが、これら試料の鞣製の程度が本実験条件下にて達せられる最終値に達してゐるものと推定されるから、相対的鞣製度を得られた革の T_c （及び T_h ）との関係を調べた。それらの結果を図示したものが第 63 図及び第 64 図である。



第 63 図 サメ皮を鞣製する際の植物タンニンの濃度とタンニン結合量との関係
●, bisulfited quebracho にて鞣製；○, wattle にて；◎, cutch にて。
Fig 63. Effect of the concentration of tan liquor on the tannin fixation of shark leather.



第 64 図 サメ皮を鞣製する際の植物タンニンの濃度と熱収縮温度との関係
●, ●, bisulfited quebracho にて鞣製；○, wattle にて；◎, cutch にて；▲, chestnut にて
■, 生皮
Fig 64. Effect of the concentration of tan liquor on the hydrothermal shrinkage temperature of shark leather. ●, ●, tanned with bisulfited quebracho extract; ○, with wattle bark extract; ◎, with cutch extract; ▲, with chestnut bark extract; ■, green shark skin.

図の如く、使用したすべての植物タンニン剤において、革の T_c 及び T_h は、ともに 2~3% の比較的低濃度にて、ほとんど最高値（本鞣製条件下における）が得られているようである。この際における cutch, wattle 及び bisulfited quebracho 鞣革の T_c は、45~50%, T_h は 70~75°C である。

3. サメ革の結合タンニン量と熱収縮温度との関係

T_h を革の鞣製度あるいは品質の指標として用いる方法の一つの裏づけとして、前記の各種サメ植物タンニン鞣革について T_c と T_h との関係を調べた。その結果は第 65 図の如くである。

図に示す如く、 T_c と T_h との間には植物タンニン剤の種類の如何にかかわらず、大體ながら直線関係があるようで、従つて、この結果からも T_c を鞣製度、したがつては革の品質の指標として用いることができると思われる。

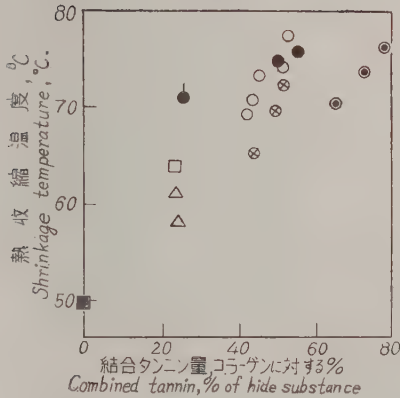
9-II 塩酸によるサメ革の品質低下に対する鞣製度の影響

先ず、鞣製度の種々異なる革を濃塩酸にて処理し、その際の革の T_h の変化を調べた。即ち、前記の如き方法にてヨシキリサメの真皮を wattle 液にて鞣製し、次に充分水洗した革を 25 倍量（革

* 著者等の用いた試料は、すべて鞣製後充分水洗したもので、非タンニン分は全くないと考えられ、また、サメ皮は脂肪が非常に少く、従つて、本試料にも殆ど脂肪はないと思われるので、次のような簡便法にて結合タンニン量を求めた。試料を乾燥、恒量となし、その全窒素量を 5.62 を乗じてコラーゲン量を求め、この値を乾燥重量から差し引いた値を結合タンニン量とした。結合タンニン量は、コラーゲンに対する百分率であらわした。

$$\text{結合タンニン量, \%} = \frac{\text{乾物量} - \text{コラーゲン}^{\dagger}}{\text{コラーゲン}} \times 100$$

$\dagger$ 全窒素 $\times 5.62$



第 65 図 サメ植物タンニン鞣革における結合タンニン量と熱収縮温度との関係

■, 生皮; △, myrobalans にて鞣製; □, chestnut にて; ●, bisulfited quebracho(A) にて; ●, bisulfited quebracho(B) にて; ○, wattle にて; ⊗, T-cutch にて; ⊙, R-cutch にて

Fig. 65. Relation between the combined tannin and shrinkage temperature of shark leather.

■, green shark skin; △, tanned with myrobalans extract; □, with chestnut bark extract; ●, with bisulfited quebracho(A); ●, with bisulfited quebracho(B); ○, with wattle bark extract; ⊗, with T-cutch extract; ⊙, with R-cutch extract.

重量の) の 13 % 塩酸溶液中にて 50°C, 30 分間処理し、次に充分水洗して塩酸をのぞき、更に 1 % チオ硫酸ソーダ溶液にて残存する酸を完全に中和し、再び水洗し、この革の T_s を測定した。

このように酸処理した革は、すべての場合外観上の損傷は認められないが、第 54 表の如く、比較的僅かではあるが、明かに T_s が低下した。従つて、サメ植物タンニン鞣革を上記のように酸処理すると、その革のコラーゲンの分解、あるいはコラーゲンとタンニンとの結合の開裂が生じ、外観上に損傷がなくとも革の品質が低下するようである。

第 54 表 塩酸によるサメ植物タンニン鞣革の品質低下に対する鞣製度の影響

Table 54. Effect of tannin fixation on the degeneration of shark leather due to concentrated HCl.

革の種類 Kinds of leathers	試料 A (T_s 70.7°C) 1 % wattle 液にて鞣したサメ革 Sample A (T_s , 70.7°C.), shark leather tanned with 1 % wattle liquor.	試料 B (T_s 73.0°C) 試料 A を更に 2 % wattle 液にて鞣した革 Sample B (T_s , 73.0°C.), sample A retanned with 2 % wattle liquor.	試料 C (T_s 74.6°C) 試料 B を更に 4 % wattle 液にて鞣した革 Sample C (T_s , 74.6°C.), sample B retanned with 4 % wattle liquor.
酸処理*後、中和水洗した革の T_s , °C T_s of the leather neutralized after treating with HCl, °C*.	69.0, 67.9 (about 10)**	70.8, 71.8 (about 9)**	73.1 (about 6)**

* 13 % 塩酸にて 50°C, 30 分間処理
Treated with 13 % HCl at 50°C. for 30 mins.

** () の中の数値は低下率をあらわす

$$\text{低下率} = \frac{\text{未処理革の } T_s - \text{酸処理革の } T_s}{\text{未処理革の } T_s - \text{生皮の } T_s} \times 100$$

Figures in parentheses show the degree of degeneration expressed in

$$\left(\frac{T_s \text{ of untreated leather} - T_s \text{ of leather treated with HCl}}{T_s \text{ of untreated leather} - T_s \text{ of green skin}} \times 100 \right)$$

表記の如く、濃い鞣液にて鞣した革 (T_s の高いもの) ほど、濃塩酸による T_s の低下が少くなるようである。なお、wattle 鞣革は、酸に強いようで、1 % 液にて 20 日間鞣製したものの、本実験条件下 (13 % 塩酸にて 50°C, 30 分間処理) にて差程 T_s は低下せず、著者等が低下率 (第 54 表、参照) と称したものでは、10 % 程度の低下のみしか認められなかつた。

9-III 植物タンニン剤の種類と塩酸によるサメ革の品質低下との関係

wattle, cutch, bisulfited quebracho, myrobalans 等にて鞣した革をそれぞれ酸処理して、 T_s の変化を比較した。この際、前 3 者は、タンニン液の最終濃度が 4 % になるまで鞣したものであるが、myrobalans 鞣革は、前記のように比較的薄い液から濃い液 (濃度不明) へと順次移して鞣したものである。第 55 表の附表の如く、myrobalans にて鞣した以外のものの T_s 及び T_s は大略同様である。

これら 4 種類の革を約 25 倍量の 13 % 塩酸にて 30 分間処理した。処理温度は、40°C 及び 50

°C の 2 種を行つた。このように処理した革の T_s は、第 55 表の如くである。

第 55 表 塩酸によるサメ革の品質低下と使用した鞣製剤の種類との関係

Table 55. Relation between kinds of tanning materials used and the degeneration of shark leather due to concentrated HCl.

Tanning material	酸処理後、中和水洗した革の T_s , °C T_s of the leather neutralized after treating with HCl, °C.	
	酸処理を 40°C にて行う* Treated with HCl at 40°C. *	酸処理を 50°C にて行う* Treated with HCl at 50°C. *
Wattle bark	—	73.1 (6)**
Bisulfited-quebracho	—	63.0, 65.1 (45)**
Cutch	55.4, 55.7 (56)**	Shrunk during treatment
Myrobalans	47.9, 49.5 (100)**	Shrunk during treatment

* 13 % 塩酸にて 30 分間処理
Treated with 13 % HCl for 30 mins.

** () の中の数値は低下率をあらわす
Figures in parentheses show the degree of degeneration.

本実験に用いた革の T_s と T_0 は次表の如くである

The combined tannin and initial T_s of leather in the experiment are as follows.

革の種類 Kinds of leathers	T_s , °C.	結合タンニン量、皮に対する % Combined tannin, % of hide substance
wattle にて鞣したもの Tanned with wattle bark extract	74.6	About 50
bisulfide quebracho にて鞣したもの Tanned with bisulfited quebracho	74.3	"
cutch にて鞣したもの Tanned with cutch extract	69.5	"
myrobalans にて鞣したもの Tanned with myrobalans extract	61.5	About 20

表記のように、myrobalans 鞣革は、鞣製度の低いものではあるが、40°C にてすでに 100 % の低下率をしめし、50°C にては酸処理中に収縮した。wattle 鞣革は、前実験におけると同様に僅かしか T_s が低下しなかつた。quebracho 鞣革は、wattle 鞣革よりやや不安定である。cutch 鞣革は、wattle 及び quebracho 鞣革と同程度の鞣製度であるにもかかわらず、50°C にて酸処理中すでに収縮した。

このように、wattle 鞣革と cutch 鞣革とが濃塩酸に対し、安定性に差のある理由は、今のところ不明である。なお、著者等の実験によると、水素結合をきる力があるといわれる尿素の濃厚溶液に対する上記両者の安定性は、塩酸に対する場合と逆である（脚註参照）。

9—IV 塩酸濃度の品質低下に対する影響

wattle 液（最終濃度…4 %）にて鞣製したサメ革（ T_s …74.6°C）を種々の濃度の塩酸にて処理（処理時間…30 分、温度…50°C）し、 T_s の変化を調べた。得た結果は第 57 表の如くである。

表記の如く、wattle 鞣したサメ革（ T_s …74.6°C）は、塩酸濃度が 15 %（処理温度…50°C、時間…30 分）にては比較的安定であるが、酸濃度が 20 % になると酸処理中に収縮、変質した。

第 56 表 サメ植物タンニン鞣革の T_s に対する尿素の影響
Table 56. Effect of urea on the T_s of vegetable tanned shark leather.

Tanning material	T_s , °C.	
	未処理革 Untreated leather	尿素処理革 ※ Leather treated by urea
Wattle bark	76.9, 77.0, 78.9	48.1, 52.0, 52.7 57.5
Cutch	72.6, 72.9	67.4, 68.5, 69.7

※ 室温にて 20 時間 60 % 尿素溶液中に浸漬した後水洗した革
Leather washed after treating with 60 % urea at room temperature for 20 hours.

第 57 表 wattle にて鞣したサメ革の塩酸による品質低下に対する塩酸濃度の影響

Table 57. Effect of the concentration of HCl on the degeneration of wattle-tanned shark leather.

塩酸濃度 Concentration of HCl, %	13	15	20
塩酸処理*後, 中和水洗した革の T_s , °C T_s of leather neutralized after treating with HCl*, °C.	73.1 (6)	71.2 (15)	酸処理中に収縮 Shrunk during the treatment

未処理革の T_s74.6°C. T_s of untreated leather.....74.6°C.

* 50°C にて 30 分間処理

Treated at 50°C. for 30 mins.

() 中の数値は低下率をあらわす

Figures in parentheses show the degree of degeneration.

9—V 品質低下に対する食塩の阻止効果

既に二、三の研究者のみによつて報告されているように、サメ生皮を塩酸処理して鱗をのぞこうとする際には、塩酸に食塩を加えることが是非必要で、食塩を加えないと皮は収縮分解する。この点については、著者等も 5—V にて報告した。植物タンニン鞣革の酸脱鱗処理にても、在来一般に脱鱗用の塩酸に多量の食塩が加えられている。これは、生皮の場合と同様、革の変質を阻止することを目的とするものと考えられるが、この阻止効果について研究報告されたことはないようである。

著者等はサメ植物タンニン鞣の塩酸による品質低下に対し、食塩がどのような阻止効果をあらわすか、特に、前諸実験に認められたような外観上何等の損傷を認められない際に、なお生ずるところの革の品質低下 (T_s の低下として認められる) に対し、食塩がどのような働きをなすかを調べた。

ヨシキリザメの真皮を cutch 液にて、順次濃度を高め (最終濃度 4%) ながら、4 ケ月間鞣したものを実験材料とした。この革の T_s は 67.5~70.2°C であった。

実験 a : 先ず、一定量の食塩を加えた 12% 塩酸液に上記の革 (予め、同濃度の食塩水に一夜浸漬したもの) を浸漬し、50°C にて 30 分間処理し、革の酸による品質低下に対する食塩の阻止効果を調べた。

食塩を 10% 加えても、効果は認められず、食塩を加えない場合と同様に酸処理中に革は元長の 70% 程度に収縮した。食塩を 20% 加えると、酸処理中に収縮しないが、革はその抗張力を著しく失った。

実験 b : 実験 a と同様の実験を繰返した。ただし、処理温度を 40°C に低下させた。得た結果は第 58 表の如くである。

第 58 表 cutch にて鞣したサメ革の塩酸による品質低下に対す食塩併用の影響

Table 58. Effect of NaCl on the degeneration of cutch-tanned shark leather due to concentrated HCl.

塩酸中の食塩量 NaCl content in HCl	酸処理 [†] 後, 中和水洗した革の T_s , °C T_s of leather neutralized after treating with HCl [†] , °C.
10% (含有せず) None	52.3, 52.9 52.9, 53.9, 54.3
20% (含有せず) None	50.8 52.9, 53.9, 54.3

未処理皮の T_s . T_s of untreated leather.....67.5, 68.3, 70.2°C.[†] 12% 塩酸にて 40°C, 30 分間処理

Treated with 12% HCl at 40°C. for 30 mins.

実験 a にて食塩を 20 % 加えた場合には、減少したが、食塩は酸による革の品質低下に対し、阻止効果をあらわすように思われたが、第 58 表の結果によると、cutch 鞣した革の塩酸による品質低下に対し、食塩は阻止効果を有していないようである。

9—VI 酸処理したサメ革を再鞣製することによる熱収縮温度の回復

前諸実験に見られるように、植物タンニン鞣革は酸処理すると、 T_g が低下する。これは、鞣した効果が減少したことを意味している。この場合、これらの革をもう一度タンニン液に浸漬するならば、再び鞣されて、 T_g が上昇し、革の品質が向上するのではなかろうか。事実、ある製革業者は酸を完全にのぞくために有効であると考えて、酸脱隣した後にサメ革を再びタンニン液に漬けている。これらは、前記のような意味でも有効であるのではなかろうか。

この点を確かめるため、次のような実験を行つた。ヨシキリザメの真皮を wattle 液に浸漬し、次第に濃度を高め(最終濃度 4 %), 約 3 ヶ月間鞣した。これを充分水洗した後、一部にて T_g を測定し、残部を 14 % 塩酸溶液にて 50°C, 30 分間処理し、中和、水洗した。この一部にて再び T_g を測定し、残部を再び 4 % wattle 液にて 10 日間鞣し、その T_g を測定した。このような実験を 2 回行つた。それらの結果は第 59 表の如くである。wattle 鞣革は、酸に強いもので、この場合の酸処理にても、 T_g は、2~4°C 低下したのみであつた。この酸処理革を更に前と同濃度の wattle 液にて鞣すと、酸処理革に比し 6~9°C, 酸処理前の革に比しても 4~5°C 上昇した。

第 59 表 酸処理したサメ植物タンニン鞣革の T_g に対する再鞣製の効果

Table 59. Effect of retanning on the T_g of wattle-tanned shark leather treated with concentrated HCl.

試料番号 No. of experiment	T_g , °C.					
	試料 A		試料 B		試料 C	
	4 % wattle にて 3 ヶ月間鞣した革 Sample A, untreated leather, tanned with 4 % tan liquor for 3 months.		試料 A を酸処理し*, 中和水洗した革 Sample B, leather neutralized after treating with concentrated HCl*.		試料 B を 4 % wattle にて 10 日間再鞣した革 Sample C, leather retanned with 4 % tan liquor 10 days after treating with HCl.	
1	74.4,	74.7	70.0,	71.7	80.0,	80.1
2	74.4,	74.7	72.6,		78.8,	79.2

* 14 % 塩酸にて 50°C, 30 分間処理
Treated with 14 % HCl at 50°C. for 30 mins.

この結果から考えると、サメ植物タンニン鞣革は、酸脱隣後には再鞣製するのがよいようである。

本実験においては、実用上の立場を考えて、wattle 鞣革を用いたが、前記のように、この wattle 鞣革が酸に対し比較的安定なものであるのも、本実験に所期の目的を明らかにするのに不十分のようである。然し、本実験に用いた 4 % wattle にて鞣した革は、第 63, 64 図の結果から考えると、十分に鞣され、その T_g は、平衡に達していたものと思われる。酸処理後の再鞣製は、同濃度にて 10 日間行つたものであるが、この間に酸処理前に比し T_g が 4~5°C 上昇したのは、単に鞣製期間の延長ということのみではないように思われる。これは、酸処理、水洗等の処理により革が鞣されやすい状態になつたのではあるまいか。このような想像は、著者等の行つた次のような実験の結果からも一応確かなように思われる。

植物タンニン鞣革の再鞣製に対し、予め水洗する効果

ヨシキリザメの真皮を cutch 液に浸漬し、次第に濃度を高め(最終濃度 4 %)ながら 80 日間鞣製し、この革を三部に分けて、次のように処理した後、 T_g 及び T_c を測定した。即ち、次の三部に分けた。A…水洗する。B…そのまま更に 1 ヶ月間鞣した後水洗する。C…水洗した後再び元の鞣液に戻し、更に 1 ヶ月間鞣した後水洗する。得た結果は第 60 表の如くである。

植物タンニン鞣において、タンニン剤中の非タンニン分は、純タンニン分の鞣製作用を阻止するものであるといわれている。このことから考えると、第 60 表の結果のような水洗効果の現われる

第 60 表 サメ植物タンニン鞣革の再鞣製に対し予め水洗することの効果
(T_s 及び結合タンニン量に対し)

Table 60. Effect of washing vegetable tanned shark leather on the increase of T_s and combined tannin by retannage.

革の種類 Kinds of leathers	T_s , °C.	結合タンニン量, コラーゲンに対する% Combined tannin, % of hide substance	
試料A, 4% cutch 液にて3ヶ月間鞣したもの Sample A, tanned with 4% cutch liquor for 3 months	70.5, 70.9 (68.5, 70.3)	65.0,	65.1
試料B, 試料Aを更に4% cutch 液にて1ヶ月間鞣したもの Sample B, retanned sample A with 4% cutch for 1 month	73.9, 73.3 (76.9, 67.0, 78.7)	72.2	
試料C, 試料Aを水洗した後4% cutch 液にて更に1ヶ月間鞣したもの Sample C, retanned sample A with 4% cutch liquor for 1 month after washing with tap water	75.7, 76.0, 76.8 (80.8, 80.9)	76.0,	79.2

() 中の数値は wattle を用いて同様に行つた実験の結果

Figures in parentheses show the T_s of leathers tanned or retanned with 4% wattle liquor.

のは、革中の非タンニン分がのぞかれて、純タンニン分の滲透が容易になつたために思われる*。

同様の実験を wattle にても行つたが、類似した結果が得られた。

9—VII 考 察

本実験の諸結果から、サメ皮を製革する場合、次のようなことを考慮するのがよいと思われる。

植物タンニン剤としては wattle (cutch は不可) を用い、その鞣液の最終濃度は 2~3% 程度でよいように思われる。脱鱗に際しては、外観上何等の損傷のないような場合にも、革の品質が低下するから、酸処理後、中和、水洗し、その T_s の変化を調べ、この変化を参照しつつ、酸処理を行うのがよい。酸処理後に短期間でもよいから、再鞣製することが望ましい。このようにすると、革の品質がかなり向上する。なお、酸脱鱗液に食塩を加えることは著者等の得た結果では、革の T_s の低下の阻止に対し、殆んど効果がないようで、在来、業者が行つている食塩の使用は、考慮の余地があるように思う。

* 著者等の行つた次の実験の結果にてもこのことが解る。

第 61 表 サメ植物タンニン鞣革の T_s とタンニン結合量に対するタンニン剤液中の非タンニン分の影響
Table 61. Influence of nontannins in tan liquor on the T_s and combined tannin of vegetable tanned shark leather.

用いたタンニン剤液 Tan liquor applied	T_s , °C.	タンニン結合量, コラーゲンに対する% Combined tannin, % of hide substance	
2% wattle 液 2% wattle bark extract	28.9, 79.0	42.0,	42.5
4% wattle 液と myrobalans の非タンニン 2% 液との等量混合液 4% wattle and 2% nontannins of myrobalans	73.9, 74.7, 74.8	32.1,	35.1

第 10 章 総 括

わが国にとり豊富な資源であるにもかかわらず、現在いたずらに廃棄されている水産皮を有効に利用するためには、これを水産皮として利用するのではなく、皮革として皮革を製造することが必要である。著者は、これに對立して数多くの問題を解決する必要がある。このうち、目的は魚皮、特に水産皮革の重要な原皮であるサメ皮の諸性質及び、特に目的はサメ皮を皮革として、これらの諸性質及びこれらの本源が魚皮（特にサメ皮）の製革（あるいは製膠）技術面にどのように関連するかを考察した。

行つた研究は次の 8 項目である。

1. サメ皮の組織
2. サメ皮の化学的成分
3. 魚皮の耐熱性
4. サメ皮の膨潤
5. 魚皮コラーゲンに対するトリプシンの作用
6. サメ皮の保蔵
7. 塩酸によりサメ皮から楯鱗が除去される機構
8. 濃塩酸によるサメ植物タンニン鞣革の品質低下

10-1 研究結果の総括

これら研究の諸結果を総括すると、大略次の如くである。

1. サメ皮の組織

皮革の性質及び製革作業に関係があると考えられるコラーゲン繊維組織、エラスチン繊維の分布及び楯鱗の附着状態をヨシキリザメ皮、メジロザメ皮、アオザメ皮及びアブラツノザメ皮について調べた。

A コラーゲン繊維組織

メジロザメ皮にては、一般に魚皮についていわれるような、織り方（コラーゲン繊維束が一定方向に並列して膜を作り、この膜が繊維束の交錯角度を大約直角になるように次々と重つて真皮を作る）で比較的大きいコラーゲン繊維束が主として、真皮を形作っている。なお、この真皮層は上、下 2 層からなり、上層（ $15\sim 20\mu$ ）の繊維束は、下層（ $25\sim 55\mu$ ）のそれよりやや細いものである。

ヨシキリザメ真皮層は、上記と大分様子を異にし、主として細いコラーゲン繊維束（ $2\sim 5\mu$ ）が複雑に交錯して織りなしている。この織り方は粗鬆である。

アオザメ真皮層の下層部は、かなりメジロザメ真皮に近い様子をしめし、上層部はヨシキリザメ皮とメジロザメ皮との中間的な様子をしめす。

アブラツノザメ皮は、上記 3 者よりも遙かに薄いものであるが、真皮の組織は、メジロザメ皮にかなりよく似ている。

B 皮革の物理的性質と組織との関係

上記のように、メジロザメ皮及びアオザメ皮にては、繊維束の織り方に方向性があり、ヨシキリザメ皮にては、このような方向性がないから、前 2 者にては抗張力及び弾性に方向性があり、後者にては方向性がなさそうに思われるので、この点を確かめたところ、予期した如くであつた。

また、前 2 者のコラーゲン繊維束の織り方に比して、後者のそれが粗鬆であること、及び後者の繊維束の太さが前 2 者のそれらに比して遙かに細いことから、後者の抗張力が前 2 者のそれらに比して小さくあると考え、これを測定して確かめた。

C エラスチン繊維の分布

サメ皮のエラスチン繊維は、すべてのサメ皮において、真皮層の上層部（銀面をのぞく）に分布し、下層部にはごく僅かのみである。然し、アブラツノザメの背皮にはエラスチン繊維は認められ

ず、また、ヨシキリザメの背皮には、その厚い真皮層のごく上部にのみ認められた。

D 楯鱗の附着状態

サメ皮の楯鱗は、真皮層に埋没するというほどには、真皮にはいりこんでいない。真皮の表面に貼りついているように思われる程度のものが多い。

2. サメ皮の化学的成分

サメ皮の化学的成分を調べ、獣皮のそれと比較し、サメ皮の製革方法に対し新しい知見を得るとともに、両者の性質の差異の原因を説明する手掛りとして考えた。

化学的成分としては水分及び蛋白質について調べた。なお、サメ皮の表面に附着する鱗の量を測定した。

A 水分について

a サメ、アンコウ、コイの3種の皮の水分を、牛、豚、兎、鼠、等の皮の水分と比較した。前者は70~90%，後者は45~70%であった。著者等の用いた魚皮は、獣皮に比して脂肪含有量の少ないものであったが、この点を考慮してもなお、魚皮は、獣皮に比して多量の水分を含有するといえる。

b サメ皮の水分は69~88%程度である。ヨシキリザメ皮の各部位の水分量は、背皮($83.6 \pm 2.0\%$)>腹皮($80.7 \pm 1.4\%$)>頭皮($78.5 \pm 2.2\%$)の順に多い。

なお、ヨシキリザメ皮($81.1 \pm 1.3\%$)は、アオザメ皮($72.7 \pm 4.2\%$)及びメジロザメ皮(70.6%)に比して多くの水分を有している。

c 前記のように、サメ皮が多量の水分を有することは、サメ皮の保蔵上好ましくないことであるので、著者等はこれを圧搾除去することを考え、その基礎資料として、サメ皮の圧出水分について調べた。

サメ皮を圧搾すると、その圧力-圧出水分曲線に一つの折れまがりが生じ、この折れまがりのあらわれる附近迄皮を圧搾すると、皮は透明になり、水溶性色素を皮の表面にのせても溶けないようになる。この際、皮の水分含有量は大約45%である。サメ皮の水分量の約半量は、 $2 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ にて圧出、除去される。

d サメ皮の結合水(-20°C にて凍結しない水)を測定し、この結果と上記の諸結果とを組合せ、サメ皮中の水分の分布状態を推察した。アオザメ皮(水分含有量65.0%)についての結果をしめすと、次表の如くである。

第A表 アオザメ皮における水分の分布

全水分	100
繊維束間の広い間隙にある水分	58
繊維束間の狭い間隙にある水分	21
結合水	21

B 蛋白質について

a ヨシキリザメ皮の背部、頭部、尾部及び腹部について、蛋白質の組成を調べた。その結果を取りまとめると、第B表の如くで、サメ皮のエラスチン、アルブミン、グロブリン、ムチン等は、牛皮のそれらに比して概して多いが、コラーゲンは著しく少ない。

b ヨシキリザメ皮コラーゲン、兎皮コラーゲン、牛皮ゼラチンのおのおのについて、アミノ酸の分布をVAN SLYKE法にて検したが、これらの間に差異を認められなかつた。また、ヨシキリザメ皮コラーゲンと牛皮ゼラチンについてペーパークロマトグラフィーにてアミノ酸の種類を検したが、両者に差異は認められなかつた。

c 鱗の附着量

鱗の灰分量を基として、サメ皮の乾物の灰分量から、サメ皮における鱗の附着量の大約の割合を算出した(第C表、参照)。

3. 魚皮の耐熱性

獣皮の耐熱性と著しく差異があるように思われる魚皮の耐熱性について詳細に調べ、魚皮の製革

第 D 表 種々のサメ皮の T_g

サメ皮の種類	皮の T_g , °C
ユメザメ	36.3~37.3
アイザメ	40.7~42.3
アブラツノザメ	43.1~43.4
メジロザメ	52~53
ヨシキリザメ	52~53.5
モーカザメ	52.2~53.3
アオザメ	53.1~53.5

c 上記の結果から、冷水性魚類の皮の T_g は、温水性魚類の皮の T_g よりも低いことが解り、なお、皮の T_g の高低は、魚形の大小（異種間の）及び魚の活動性に無関係であることが認められた。

D 魚皮コラーゲンのアミノ酸組成と T_g との関係

a コラーゲンの分子構造上特殊な地位を占めるように考えられるハイドロキシプロリン含有量を T_g の種々異なる動物皮（主として魚皮）コラーゲンについて測定したところ、これらの含有量は、おのおのの皮コラーゲンの T_g との間に正の相関関係を有していることが解つた。

この結果からハイドロキシプロリンがコラーゲンの分子間結合に重要な役割をなし、魚皮と獣皮との性質（熱等に対する）の差異に重要な関係を有しているものと思われる。

b 酸性アミノ酸についても、ハイドロキシプロリンと同様に測定し、 T_g との関係を見たが、この際には含有量と T_g との間に相関関係は認められなかつた。

本研究においては、製革、製膠作業について、種々有益な知見が得られたものと思われ、特に、(D) の結果は、魚皮と獣皮との性質の差異を説明するための有力な新知見であると確信する。これらについては更に考察の項に記載する。

4. サメ皮の膨潤

皮の膨潤ということは、製革作業上重要なものであり、特に魚皮は獣皮に比して、酸性溶液中にて著しく膨潤し、侵されやすいとのことである。著者等はサメ皮の酸膨潤を牛皮とそれと比較しつつ研究し、また、酸膨潤の防止方法を調べ、更に、牛皮等にては全く必要のないと考えられる濃塩酸溶液中におけるサメ皮の行動を脱鱗処理という立場から研究した。なお、アルカリ性側におけるサメ皮の膨潤についても一応実験した。

A サメ皮の酸膨潤

a サメ皮は大約 pH 3.5~5 にて酸膨潤を開始する。この pH 値は、皮の経歴によつて異なるので、概して、鮮度の良いものは、悪いものよりも低い pH 値にて酸膨潤を開始する。

b pH 値が 3 以下に低下すると、サメ皮の膨潤は、急激に増大し、皮質の溶出が明らかに認められ、この溶出量は、pH 値の低下とともに急激に増加する。

牛皮は、pH 3 以下にても、膨潤は比較的少く、皮質の溶出もごく僅かである。

c 塩酸、硫酸及び燐酸の各溶液にて、サメ皮に pH 2 附近に最大膨潤をあらわす。pH 0.5 附近にては水中におけると大約同様の状態を呈し、更に酸濃度が増大すると皮の重量が減少する。窒素化合物（皮質）の溶出量の消長は、膨潤のそれと平行するが、pH 0.2 前後以下にては、酸濃度の増加とともに皮重量が減少し、溶出量が急激に増加する。

d 同一 pH 値における塩酸、硫酸、燐酸及び醋酸のサメ皮酸膨潤に対する効果は、醋酸が最大で硫酸が最少である。

e 皮の膨潤及び解膠に対する醋酸の効果は、無機酸のそれと異なるようである。

f サメ皮は、牛皮に比して遙かに大なる酸膨潤をしめす。メジロザメ皮の酸膨潤はヨシキリザメ皮及びアオザメ皮のそれと大約同様であるが、前者の酸液中における溶出窒素量は、後 2 者のそれらに比して非常に少い。

B サメ皮の酸膨潤及び酸分解の阻止

a pH 2 附近の塩酸溶液に 2 % 以上の食塩を添加すると、サメ皮は殆んど蒸留水中におけると同程度の膨潤をしめし、窒素の溶出量もごく少くなる。

b 9.5 % 塩酸溶液においては、これに 4 % 以上の食塩を共存させるか、あるいは予めサメ皮を 0.06 % 以上のフォルムアルデヒド溶液（皮の 20 倍量）にて処理すると、サメ皮は安定である。然しなお、かなりの可溶性窒素が生じる。

C サメ皮のアルカリ性側の膨潤

サメ皮は、水酸化カルシウム溶液にて、pH 値が 10~11 になると、膨潤を増大し始め、pH 11~11.5 にて最大膨潤をあらわす。苛性ソーダ溶液にては、pH 11 附近から急激に膨潤を増大し、水酸化カルシウムの場合に比し、遙かに大なる膨潤をしめした。

サメ皮のアルカリ性側における膨潤度及び膨潤状態は、牛皮のそれらと大略同様である。

5. 魚皮コラーゲンに対するトリプシンの作用

GUSTAVSON によると、分子間側鎖結合の多いコラーゲンほどトリプシンにて消化されがたいとのことであるが、このことを、分子間側鎖結合の指標になるといわれている熱収縮温度が、魚皮においては、その魚種によつて種々であるという前記（3）の結果と合せ考えると、魚皮コラーゲンに対するトリプシン消化作用は、その魚種によつて多種多様であろうと推察される。もしもこれが事実であれば、製革作業における戻し処理の立場から、魚皮コラーゲンに対するトリプシンの作用を調べることが必要であると考え、本研究を行つた。

A すべての魚皮コラーゲンは、熱収縮したコラーゲンよりも遙かにトリプシンにより消化（20°C にて）されがたい。然し、 T_s の低い魚皮コラーゲンは T_s の高い魚皮コラーゲンよりもトリプシンにて消化されやすいようである。

B コラーゲンは、すべて温度が高くなると、トリプシンにて消化されやすくなるが、 T_s の低いものほど、低い温度にて消化されやすくなる。

C 熱収縮の生じない程度の温度にて、予めコラーゲンを熱処理すると、そのコラーゲンは 20°C 前後の低温度にて多少とも消化されやすくなる。この性質は、魚皮コラーゲンにて著しいようである。

D 熱水あるいは尿素溶液により収縮した金糸（コラーゲン類似物）は、トリプシンにて容易に消化される。然し、尿素にて T_s の低下した程度の変性をうけた金糸は、トリプシンにてなお消化されがたい。

6. サメ皮の保蔵

サメ皮は、その性質及びその漁獲及び集荷の方法等に原因して皮質が毀損される憂が多い。著者等はサメ皮の保蔵を目的として、次の実験を行つた。即ち、サメ皮（あるいは肉）の鮮度低下にともなう諸成分の変化を調べて、サメ皮の腐敗の指標を種々検討した後、保蔵方法について、二、三基礎的実験を行つた。得た結果は大略次の如くである。

A 防腐剤を添加せずにサメ皮（あるいは肉）を放置すると、比較的短時間内に多量の揮発性塩基窒素（多分アンモニア窒素）を生じるが、サメ肉を無菌的（防腐剤添加）に放置すると、前者に比しごく僅かの揮発性塩基窒素を生じるのみであつた。従つて、サメ皮及び肉は、自家消化中には揮発性塩基窒素を余り生じないように思われる。

B サメ皮及び肉を水洗して放置すると、水洗しないものに比して遙かに少量の揮発性塩基窒素が生じるのみであつた。これらの結果から、サメ皮及び肉から多量に生じる揮発性塩基窒素の本源が可溶性窒素化合物であることが解つた。

C サメ皮の皮質自身の腐敗の指標を得たいと考え、サメ皮を放置した際の揮発性塩基窒素、揮発性脂肪酸、トリメチルアミン、熱収縮温度及び生菌数の変動を調べたが、これらはいずれも皮質の腐敗の指標として役立たぬようである。

D 水洗したサメ皮を用い、保蔵方法について、二、三のモデル的基礎試験を行い次の結果を得た。

a サメ皮を圧搾し、水分を次第に除去すると、水分含有量が 45 % 前後に減少する迄は、皮は、水分の減少とともに顕著に腐敗しがたくなるが、水分量が 45 % 以下にては、皮は、水分の多少に関せず腐敗しがたい。この結果をサメ皮の水分の分布に関する結果とあわせ考えると、皮の繊維束間の広い間隙にある水の多少は、細菌の繁殖に関係があるようであるが、繊維束内の狭い間隙にある水及び結合水の多少は、細菌の繁殖に余り関係がないようである。

b 食塩水に浸漬処理したサメ皮に対する食塩の保蔵効果は、食塩濃度が 1 ~ 3 % 前後にて最小値をしめし、その後 5 % 前後迄は濃度の増加とともに増大する。その後は濃度が増加しても、余り保蔵効果は増加しない。

c 5 % 程度の食塩水にて処理したサメ皮における食塩の保蔵効果は、食塩の脱水作用によるよりも、食塩のなにか他の働きによるもののようである。

d サメ皮を圧搾して水分を 32 % 程度にすると、30 ~ 32 °C にて 10 日間殆んど腐敗せず、また、皮を 5 ~ 10 % の食塩水にて処理すると、30 °C にて 1 週間はやゝ安全に保蔵出来る。

7. 塩酸によりサメ皮から脛鱗が除去される機構

サメ皮の製革作業において、最も困難な作業と考えられる塩酸による脱鱗処理を改善するための基礎実験として、塩酸の脱鱗機構を調べた。

A 先ず、サメ鱗の化学的組成を調べ、これが大約 60 % の無機物（主として磷酸カルシウム）と大約 40 % の含窒素化合物（多分 ossein と思われる）から出来ていることを知った。

B 脱鱗の主要因子と一般に考えられている鱗からの磷酸カルシウムの溶出が、N/100 のような稀薄な塩酸にても可能であることを知った。このような稀薄な塩酸で磷酸カルシウムを完全に溶出除去しても、脱鱗することは不可能であつた。

C アブラツノザメ皮を種々の濃度の塩酸にて処理し、その脱鱗の難易及び剝離した鱗の形状を比較した。1 N 以下にては脱鱗は困難で、この際無理にはがすと鱗の突起部のみがもぎ取れる。2 N 以上にては脱鱗は比較的容易で、剝離された鱗は、基板を有し、その形は、皮に附着していた際と同様のものである。

D 皮を酵素にて消化溶解して、単離したアブラツノザメ鱗を種々の濃度の塩酸に浸漬し、その形状の変化をみた。1/2 N にては鱗の形が変わらないが、1 N にては基板が小形になり、2 N にては鱗全体（基板及び突起部）が小形になつた。

E 鱗が小形になる原因を知るために、鱗が小形になる際の溶出窒素量を調べ、一方鱗が塩酸中にて変形する状態を追跡観察した。これらの結果によると、鱗が小形になるのは、鱗が収縮することによるようである。

F 鱗つきのアブラツノザメ皮を各種濃度の塩酸にて処理し、溶出窒素量を検した。1 N 以下にては比較的溶出量が少いが、2 N 以上になると急激に溶出量が増加する。

G 脱鱗に際しての塩酸の作用機構に関しては、なお、完全な説明を与えることは出来ないが、今迄のところ、塩酸により鱗が収縮脆弱なものとなり、鱗と真皮との接合力が弱まること有力な原因と思われる。

8. 濃塩酸によるサメ植物タンニン鞣革の品質低下

サメ皮の脱鱗作業としては植物タンニン鞣革を濃塩酸にて処理する方法が広く行われている。この脱鱗作業の注意すべき諸点につき新しい知見を得たいと考え、サメ植物タンニン鞣の濃塩酸による品質低下を、熱収縮温度 (T_s) を指標として研究した。

A 先ず、実験試料として用いたサメ植物タンニン鞣革の調製に際し、次のことを知った。

a. ヨシキリザメ皮を植物タンニン液に浸漬し、次第に濃度を高めながら鞣すと、2 ~ 3 % 濃度（鞣製期間、60 日間）にて結合タンニン量 (T_b) も T_s も大約一定値に達する。この際、wattle, catch あるいは bisulfited quebracho にて鞣したヨシキリザメ革は $T_s \cdots 45 \sim 50 \%$, $T_s \cdots 70 \sim 75^\circ\text{C}$ である。

b サメ植物タンニン鞣革の T_1 と T_2 との間には植物タンニン剤の如何にかかわらず、大約直線関係が認められる。

B サメ植物タンニン鞣を濃厚塩酸 (12~20%) にて処理 (40~50°C, 30分間) すると外観上何等の損傷のない場合でも、 T_1 の低下によつて認められるところの品質低下が生じる。

C 上記の品質低下は、その革の鞣製条件及び酸処理条件によつて異なる。

a 鞣製度の高い革ほど、塩酸による T_1 の低下が少い。即ち安定である。

b cutch 鞣革は wattle 鞣革に比して遙かに塩酸に対し T_1 の低下が大である。

c 酸処理に用いる塩酸濃度及び温度が高いほど T_1 の低下が大である。

D 酸処理液へ食塩を加えても、殆んど革の T_1 の低下は阻止されないようである。

E 酸処理後、中和、水洗した革を比較的短期間でも再鞣製すると、革の T_1 及び T_2 が比較的向上する。

10-Ⅱ 総括的考察

前記諸結果に見られるように、魚皮は、獣皮と種々その性質を異にし、また、魚皮同士の間でも魚種の異なることによつて性質に差異がある。このような性質の差異が何故に生じるかを知ることには、魚皮に対して有効かつ独自の製革、製膠法を確立するために必要なものと思われるので、著者等は本研究においても、この目的のために実験し、また考察を行つた。また、前記の諸実験結果及び皮の性質に差異の生じる原因について考察した結果を魚革、魚膠の製造法に如何に適用すべきかについては各項目毎に考察した。

これらの考察をこゝに総括して記載する。

1 魚皮と獣皮との性質に差異の生じる原因についての考察

前記諸結果に見られるように、魚皮は、獣皮と種々その性質を異にし、また、魚皮同士の間でもその魚種の異なることにより、その性質に差異をあらわす。即ち、熱に対する安定性、トリプシンによる消化性、酸膨潤及び解膠状態、あるいは抗張力、弾性等の物理的性質等が魚皮と獣皮との間、さらには、魚種間にて異つた様子をあらわしている。

このように異つた様子をあらわす原因としては次のようなことが考えられる。即ち、皮を構成するコラーゲン自身の性質、あるいはコラーゲン繊維が皮を組立てる状態、そして更には皮に共存する水分及びその他の夾雑物質等が原因すると考えられる。

第三番目の共存物質は、主としてサメ皮の保蔵性の困難さの原因をなすものと考えられるが、この点については後刻記載することとし、こゝには、第一番目及び第二番目の点について考察する。

A 魚皮と獣皮との性質に差異を生ずる原因とこれらの皮を構成するコラーゲンとの関係

魚皮の耐熱性は、獣皮のそれに比して低く、また、魚皮にてもその種類により種々の耐熱性をしめず。このような差異は、それらの組織、夾雑物質等が原因するようにも考えられるが、第4章に記載したように、これらは殆んど関係がないようで、これらの差異は、これらの皮を構成するコラーゲンの性質に由来するものである。

このように、魚皮コラーゲンが獣皮コラーゲンよりも熱に対して不安定なのは、次のような原因によるものと考えられている。即ち、コラーゲン分子の集合体と考えられるミセルにおいて、魚皮コラーゲンの場合の方が獣皮コラーゲンの場合よりも、コラーゲン分子間に側鎖結合が少く、従つて魚皮コラーゲンのミセルの方が熱に対し不安定なのであらうと考えられている。なお、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとにて、酵素及び鞣剤に対する性質に差異のあるのも、これらコラーゲンミセルの粗密に原因すると考えられている。而して、上記のようなコラーゲン分子間に存在する側鎖結合は、コラーゲン分子の peptide 結合が隣接のコラーゲン分子の peptide 結合との間に作るものであると最近まで考えられていた。然し、コラーゲン分子間にこのような結合が生じているという直接の証明はなく、また、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとにて peptide 結合が同程度存在するはずであるにもかかわらず、何故にこれら両種コラーゲンにて側鎖結合の生成に差異を生じるか

ということについても説明が与えられていない。

コラーゲン分子間の側鎖結合に差異の生じる原因としては、コラーゲンを構成するアミノ酸の組成、あるいは配列順序の差異が考えられるが、著者等がコラーゲンの主要アミノ酸であるハイドロオキシプロリンを種々の魚皮及び獣皮コラーゲンについて測定した結果によると、その含有量は、種々様々であり、コラーゲンのハイドロオキシプロリン含有量は、かくコラーゲンの熱に対する安定性（その指標として T_g を測定）との間に、かなり明かな正の相関関係を有していた。

KLOTZ の報告によると、このハイドロオキシプロリンは、ある種の蛋白質において、その OH 基が酸性アミノ酸の COOH 基と側鎖結合を作り、その蛋白質を安定にさせているといわれ、また、このアミノ酸は、その特殊な分子構造のため、コラーゲン分子の polypeptide 鎖に折れまがりを作り、分子構造に安定性に影響することも考えられるものである。これら二つこと及び上記の著者等の結果等から考えると、魚皮コラーゲンと獣皮コラーゲンとにおける分子間の粗密、従つては、それら両者の性質（熱、酵素、鞣剤等に対する性質）の差異がハイドロオキシプロリンの OH 基と、他のある種の側鎖との間に生じる側鎖結合の多少によるものでありそうに思われる。なお、このように、ハイドロオキシプロリンにより側鎖結合が出来ると、この結合の多いものほど、かくコラーゲン分子の polypeptide 鎖が接近せしめられ、従つて、隣接した peptide 結合の間にも結合の機会が多くなるように思われる。

B 皮の種類によりその性質に差異を生じる原因と皮の組織との関係

牛皮は、コラーゲン繊維が複雑に、そして緻密に交錯して織りなされているが、サメ皮にては、メジロサメ皮、アブラツノザメ皮の如く、繊維が一方方向に並列して一つの膜を作り、このような膜が次々に重なつて皮を形作るものや、ヨシキリザメ皮の如く、牛皮と同様に繊維束が複雑に交錯して織りなされているが、その繊維束がごく細く、また、その織り方が粗鬆であるもの、及びアオザメの如く大約上記両者の中間的のものがある。

このような繊維束の織り方や繊維束の太さ等がそれらの皮の物理的性質（破断張力、弾性等）に影響することは当然考えられる。

第2章の結果に見る如く、アオザメ皮及びメジロザメ皮にては、その破断張力及び「のび」に明らかに方向性が認められたが、ヨシキリザメ皮にては、このような方向性は認められなかつた。これらは、前二者の繊維束の織り方に方向性があるのに反し、後者の場合方向性がないためであると考えられる。また、ヨシキリザメ皮がアオザメ皮に比して遙かに破断張力が小であるが、これは、前者の繊維束が後者に比して細く、また、その織り方が粗鬆であるためと思われる。而して一般に、サメ革は、牛革に比して弱いといわれているが、繊維束が緻密にそして複雑に交錯して織りなされ、また、その繊維束が太いものである牛皮と、上記のような組織を有する魚皮とにて、それらの物理的性質に当然種々の差異を生じるであろう。

皮の組織は、上記の如く、その破断張力や「のび」等に関係するのみならず、酸液中における皮の膨潤（酸膨潤）及び解膠に関係するようである。即ち、第5章に記載したように、異種動物皮の間に酸膨潤及び解膠の難易に差異があるが、このような差異の生じる原因としては、コラーゲン分子間の側鎖結合の多少（及び強弱）及び遊離極性基の多少等も考えられるが、皮の組織の差異がかなり大きな関係を有するようである。

前記の如く、牛皮の繊維束は複雑に、そして緻密に交錯して織りなされているが、サメ皮のあるものは、その繊維束が牛皮に比して単純に織りなされ、また、あるものは、牛皮よりも繊維束の織り方が粗鬆である。このように組織を異にするサメ皮と牛皮とにつき、それらの酸膨潤及び解膠（溶出窒素量）を比較すると、pH 3 以上にては牛皮もサメ皮も同様であるが、pH 3 以下になると、サメ皮は、急激に膨潤を増大し、溶出窒素量も急増する。然し、牛皮にては、pH 3 以下にても膨潤も溶出窒素量も僅かに増加するのみである。このように、pH 値が3以下に減少すると、サメ皮の膨潤や溶出窒素量が急激に増加するのは、この皮の組織が単純、あるいは粗鬆であるために増加する膨潤圧に耐えられず、更に一層膨潤を増大し、遂には解膠するのであろう。一方、牛皮に

ては、その組織が浸漬・漬漬に侵襲されておるから、ある程度以上に膨潤が止まりようとしても、その膨潤圧に繊維組織が対抗し、膨潤の大なる増加を阻止するのであろう。

なお、メジロザメ皮は、pH 2 の弱酸性溶液中、アオザメ皮及びコシキリザメ皮と大約同程度の膨潤度をあらわすが、後 2 者が著しく解膠現象を呈するのに反して、メジロザメ皮は殆んど解膠しない。第 2 章において記載したように、メジロザメ皮の繊維組織がヨシキリザメ皮に対しては勿論、アオザメ皮よりも多少緻密であるが、上記の解膠現象の差異を説明するのには、なお不充分なもののように思われる。

2. 魚革の製造に関連しての考察

前記諸結果及び考察により明らかなように、サメ皮は、牛皮に比較して種々の点に差異がある。サメ皮を製革する際には、これらの点を考慮して適当な処置を行うことが必要である。これらの処置に関しては、各章において記載したが、なお、ここに総括してその大要を記載する。

A 共存する化学的成分から考慮すべき事項

皮の中に共存する化学的成分のうちで、特に考慮する必要のあるものは、サメ皮に多量に存在する水分である。牛皮にては水分含有量は 70 % 以下であるが、サメ皮にては 70 % 以上、ヨシキリザメ皮の如きは 80 % 以上もある*。サメ皮がこのように多量の水分を含有するという事は、これを保蔵することの困難な主な原因と考えられる。即ち、原皮を乾皮にしようとしても容易に乾燥せず、この際余りに乾燥を急いで直射日光にあてると、サメ皮は、耐熱性が弱いから、皮質に変質損傷を生じる。また、サメ皮を塩蔵するためには、多量の食塩を必要とし、このためには、塩蔵に用いられる食塩を合理的に用い**、また、適当な水切方法を塩蔵に併用することも考慮すべきであろう。

この水切方法に関連して考えられることは、第 3 章に記載した「サメ皮を圧搾して水分を除去する」ことであつて、サメ皮は、その繊維束間の水分を除去すると、腐敗しがたくなるが、然し、このようにサメ皮の水分(約 45 %)を低下させるためには、かなり大なる圧力(5~7.5 kg/cm²)を要し、実用しがたいものであるから、より小さい圧力で出来るだけの水分をのぞき、これを塩蔵と組合せることにより、実用上の保蔵効果をあげるのがよいと考えられる。また、サメ皮を乾燥する際に多少とも圧搾して水分をのぞいて乾燥すれば、かなり効果があるはずである。

なお、第 7 章に記載したように、5~10 % 程度の稀薄な食塩水に浸漬したサメ皮は、かなり腐敗しがたくなるから、このように立塩漬して乾燥すると、乾燥中に腐敗する憂が少くなり、また 10 % 以上に食塩濃度が高まると、サメ皮の耐熱性が向上するから、日乾する際の変性も防止される。サメ皮を 10 % 程度の食塩水に浸漬した後、出来るだけ圧搾することによつて脱水し、次に軽度の乾燥を行うのは、サメ皮の保蔵方法として一つり良い方法と思われ。

共存する化学的成分として考慮すべきものに、皮中の夾雑蛋白質(グロブリン、アルブミン、ミューシン等)がある。これらは、牛皮と同程度、あるいはそれ以上に存在しているから、これらを除去するには、兎牛皮と同程度に石灰漬を行う必要があるが、第 4 章に記載したように、サメ皮は石灰漬中に比較的速に変性が起るから、余り石灰漬を長くすることは避けるべきで、長くとも夏季にて 1 週間、春秋期にて 2 週間以内に止むべきである。なお、この点は更に後述する。

サメ皮にはかなり多量の尿素が存在し、これは細菌の汚染を助長するようであるから、剥皮後直ちに水洗除去するのが良策と考えられる。

B 熱収縮温度(T_g)から考慮すべき事項

第 4 章に記載せる如く、魚皮は、牛皮に比してその T_g が低く、魚皮同士の間にては、それらの T_g にかんがりの差異がある。前述の如く、 T_g は皮を構成するコラーゲンに由来し、GUSTAVSON によると、この T_g は、コラーゲン分子の polypeptide 鎖の間の側鎖結合の多少に関係するものであり、

* これらのサメ皮の水分量は、鱗の附着した皮についての値であつて、鱗のない部分(真皮層)の水分量はこれよりも更に多いと考えられる。

** 先ず、生皮の 60 % 程度の食塩にて予備漬するのが合理的である。

また、氏によると、polypeptide 鎖の peptide 結合や極性基が遊離状態にて存在する際には、これらが側鎖結合を作っている場合よりも鞣製剤、酵素等によって作用されやすいとのことであるが、もしもこの説が正しいければ、 T_g の高低は、その皮のコラーゲンと鞣製剤、あるいは酵素等との作用の難易を指示するものであり、従つて、製革作業は、その原料皮の T_g を参照して行うべきであると考えられる。

ヨシキリザメ皮等は、牛皮よりも T_g が 10°C 程度も低いものであり、また、アブラツノザメ皮等は、ヨシキリザメ皮よりも更に 10°C 程度 T_g が低いから、これらの間にはおのおのその製革方法に差異を設けるべきである。

その考慮すべき点を二、三記載すると次の如くである。

a 石灰漬について

牛皮にては石灰漬を行うのは、革に不都合な夾雑蛋白質をのぞくとともに、コラーゲン分子間の側鎖結合の一部を開裂させて、鞣剤と結合しやすくするものともいわれるが、魚皮コラーゲンは、牛皮コラーゲンよりも遙かに側鎖結合が少い(T_g の低いことから想像される)ものであるから、その石灰漬は、側鎖結合の開裂を目的として行う必要はないと考えられ、ヨシキリザメ皮(T_g 約 50°C)にては、石灰漬は、夏期にては長くとも1週間、春秋期にては2週間にとどめるべきである。

なお、 T_g が 40°C 前後のアイザメ皮、アブラツノザメ皮は夾雑蛋白質の除去を犠牲にしても、 T_g の低下を生ぜしめないために、石灰漬を行わない方がよいと考えられる。

b 戻し処理について

GUSTAVSON によると、peptide 結合が相互に封鎖されているものの多いコラーゲン (T_g の高いもの)は、peptide 結合が遊離状態にて多く存在するコラーゲン (T_g の低いもの)よりもトリプシンにて消化されがたいとのことであり、また、一方 BORASKY 等は、コラーゲンに対する酵素作用を電子顕微鏡を用いて研究し、コラーゲンが酵素作用を受けるためには、先ず collagen fibril が加熱等によつて、予めその構成単位である filament に分離することが必要であると報告し、また氏等は、サメ皮コラーゲン (T_g 45°C) が牛皮コラーゲン (T_g 63°C) よりも消化されやすいのは、前者が後者よりも温水に作用されやすいことが主な理由であるとのべている。

これらのことから考えると、 T_g の高いコラーゲンほどトリプシンに消化されがたく、また、コラーゲンをトリプシンにて消化するのには、消化温度がある程度以上であることが必要であり、その温度の高低は、そのコラーゲンの T_g の高低によるものと考えられるが、著者等の実験(第6章)はこのことを明らかにしめた。

著者等の実験結果を参照して、戻し処理の処理温度について考えて見ると、次のようなことがいえる。即ち、 T_g の高い牛皮にては、戻し処理を 40°C 程度にて行うことが出来るが、 T_g の低い魚皮にては、このような温度にて戻し処理を行うと、そのコラーゲンが分解され、所謂銀浮を生じ、時には弾力性のない革となる。ヨシキリザメ皮にては $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ にて戻し処理を行うことが出来るが、ヨシキリザメ皮よりも更に T_g の低いアイザメ皮及びアブラツノザメ皮等にては、 30°C 以上にては上記のような危険を生じる。

c 鞣製操作について

サメ皮の如く、細工物や、靴甲皮のような薄物革を目的として鞣製が行われる時には、その初期に急激な鞣製作用が生じてはならない。先ず、収斂性の小さな稀薄な鞣液にて置き始めておくことが必要である。もしも、皮が最初から収斂性の大きい濃厚な鞣液に浸漬されると、皮繊維(あるいは繊維束)の表面が急激に鞣製され、その後鞣製剤が繊維の内部へ浸透しにくくなり、繊維の内部の鞣製が不完全になる。このような革は、柔軟性のないものである。

而して前記の如く、コラーゲンの polypeptide 鎖の peptide 結合や極性基が側鎖結合を作つて封鎖されている場合には、遊離の peptide 結合及び極性基に比して鞣剤と結合しがたいといわれている。従つて、魚皮を牛皮と同様な鞣液にて鞣すと、牛皮にては前記のような急激な鞣製が生じない場合にも、魚皮にては、牛皮よりも遊離の peptide 結合が多いと考えられるので、初期における急

激な鞣製が生じる憂がある。従つて、サメ皮は牛皮よりも一層収斂性の弱い稀薄な鞣液にて鞣製を始めることが必要である。

サメ皮の中でもアイザメ皮、アブラツノザメ皮のように特に T_g の低いものは、特にこの点注意を払うべきである。

著者等はこの点を考慮して、アイザメ皮の一浴クロム鞣を行い、良い結果が得られたように考えた。

C 繊維組織から考慮すべき事項

一般にサメ革は牛革に比して弱いといわれるが、これはその繊維組織が前記のように単純、粗鬆であり、また、その繊維束が細いこと等に原因する宿命的なものであるが、サメ革同士の間でも組織の異なることによって、その抗張力や「のび」に色々異つた性質をあらわす。即ち、メジロザメ皮及びアオザメ皮はその繊維組織に方向性があるために、その破断張力及び「のび」に方向性を生じる。ヨシキリザメ皮は繊維組織に方向性がなく、その破断張力及び「のび」に方向性がない。従つて、前2者にてはその使用目的により「のび」を必要とする場合には、体軸（あるいは体軸に直角）方向に力が加わるように用いるのがよく、また、「のび」は必要でなく、主として抗張力を必要とする場合（ベルトの如きもの）は体軸方向に約 45° 傾斜した方向に力が加わるように用いるのが良いと思われる。

コラーゲン繊維束が細く、また、その織り方が粗鬆であるということに大分原因して、ヨシキリザメ皮はその破断張力がメジロザメ皮及びアオザメ皮に劣っているが、日本近海における大型ザメの主要資源がヨシキリザメであることを考えると残念なことである。

組織の点から考えると、サメ革は、牛革とは別途の目的に用いられるべきで、たとえば細工物や特殊な靴甲革等に用いるべきであろう。

また、サメ皮が酸膨潤しやすく、その結果として解膠分解するのは、そのコラーゲンの分子構造にも原因するものとも思われるが、前記の考察に記載せるように、主としてこの繊維組織構造に原因するもののようである。

牛皮は pH 4 附近より酸膨潤し、pH 2 附近にて最大膨潤をあらわすが、その膨潤度は、サメ皮の場合に比して遙かに少い。サメ皮は、pH 4 附近より牛皮と同様に酸膨潤を始め、pH 2 附近にて非常に膨潤し、解膠分解する。牛皮にては pH 0.2 以下にて初めて多量の可溶性窒素をあらわすが、サメ皮にては pH 3 附近よりすでに急激に、多量に可溶性窒素をあらわす。

牛皮をタンニン鞣する際時折りその鞣液が pH 3 程度になることがあり、皮が異常に膨潤し、鞣液が固結になるが、このような時には鞣液にアルカリを加えたり、食塩を加えてその膨潤を低下させて鞣製を行うことが出来る。然し、サメ皮にてはこのようなになると、もはやアルカリや食塩を加えても回復出来ないような損傷をうけてしまう。即ち、サメ皮コラーゲンは pH 3 附近にて単に膨潤するのみならず皮質が分解する。

この他浸酸処理、クロム鞣液の酸度についても、これと同様の注意を牛皮以上に払う必要があり、もしも pH 3 以下にする必要の時は、必ず 2% 以上の食塩を添加する必要がある。

D 栞鱗の存在について考察すべき事項

サメ皮に栞鱗があるということは、製革の原料皮としては大なる欠点である。これは、表皮に強く附着し、硬骨魚類の骨鱗のように簡単に取りのぞくことは出来ない。生皮から脱鱗するためには通常 10% 程度の塩酸溶液（10~15% の食塩を共存）が用いられるが、このような方法にて生皮から酸脱鱗することは、なかなか困難で、皮がしばしば毀損される。

著者等は第 8 章に記載したように、この方法の改善の基礎資料をうるために、サメ皮から鱗を除去する塩酸の作用機構を研究した。なお、今迄のところ完全な説明をうることは出来ないが、著者等は「塩酸による鱗の収縮をともなう脆弱化」ということが有力な原因と考えている。このように脆弱になった鱗が摩擦等により皮からはがしとられるのであろう。

従つて、脱鱗作業、あるいはその改善を行う際には上記の点を考慮して行うのが良いことと思わ

れる。一、二の点について考えてみる。脱鱗処理を行うのには皮質が安定で、鱗のみが収縮し脆弱になるような条件を選ぶことが大切である。第8章に見る如く、10%食塩を有する2N塩酸にて、30分間、20°Cにて処理することは、この条件を一応満足させるものであるが、この点に、一層研究する必要がある。著者等の経験によると、食塩に硫酸ソーダを混用すると、一層この条件を満足させるようである。皮質を安定にするためにホルマリンを塩酸に併用する場合があるが、この際には鱗の ossein もホルマリンにて強化され、酸による収縮脆弱化が生じがなくなると考えられるから、ホルマリンを併用する際には、皮質の安定と鱗の強化とのつりあいを考えるべきであろう。

上記のように、サメ生皮から酸脱鱗することはかなり困難なことで、多くの経験や優れた技術が必要であるので、多くの場合サメ皮を鱗のついたまま植物タンニン鞣を行い、これについて酸脱鱗が行われている。

植物タンニン鞣革を強酸処理して脱鱗する場合、従来においては外観的損傷のないことを基準として処理が行われていたが、第9章に見られるように、外観上損傷をうけていないものでも酸処理すると、多くのサメ革がかなり品質を低下(T_e の低下より推測)している。即ち、cutch にて鞣製したものの如きは、その鞣製度が相当に大であつても酸処理すると、たとえ外観に損傷がなくとも、 T_e の低下は、かなり大である。

太平洋戦争中、サメ革が弱いと評判の悪かつたのは、上記のことから考えると、次のようなことも一つの原因ではなかつたか。即ち、当時わが国にては、植物タンニン鞣として cutch を主として用い、サメ皮もこれにて鞣された。この cutch 鞣されたサメ革が酸処理され、一応外観的損傷のないためそのまゝ市場に送り出されたが、この革が上記のように T_e が低下し、品質が粗悪になつていたのであつたために、悪い評判をうけたのではなかつたか。

上記のように、cutch 鞣したサメ革は、酸に弱いが、wattle 鞣革は、前者に比し遙かに酸に抵抗力を有しているから、酸脱鱗を行う必要のあるサメ植物タンニン鞣革にては、cutch にて鞣製することは避けるべきで、wattle を用いることが理想的である。

なお、第9章に記載せる如く、酸脱鱗した革は、是非とも、たとえ短期間でもよいから再鞣することが望ましい。かくすることによりその品質を酸処理前よりも遙かに向上させることが出来る。

3. 製膠原料としての魚皮

一般に、魚皮からは牛皮に比して品質の劣る(ゲル化温度等の低い)ゼラチンのみしか得られていない。第4章に記載したように、 T_e の低いコラーゲンからはゲル化温度の低いゼラチンが得られるようである。魚皮をゼラチン原料とする場合には、この点を考慮して出来るだけ T_e の高いものを原料とすべきで、冷水性魚の皮は T_e が低く、温水性魚の皮は T_e が高い(第4章参照)のであるから、ゼラチン原料としては、温水性魚の皮を原料とするのがよいように思われる。

なお、魚皮特にヨシキリザメ皮は、水分含有量が多いために膠の収量が少く、膠原料としてこの点不利である。

文 献

- 1) 山田紀作： 南洋水産叢書，第 10 輯 (1942).
- 2) 越智通秋： 水産学雑誌，**36**, 101 (1933).
- 3) 例えば，谷崎広樹：特許 63,075 (1924)，アーレンレーヒ及びベンディングゼン：特許 81,803 (1929)，日本皮革工業株式会社：特許 95,951 (1932)，共立水産株式会社：特許 132,872 (1932)，理科学研究所：特許 128,677 (1939)，西川國三郎，柿沢長久：特許 129,046 (1939)，清田義房：特許 130,037 (1939)，日本水産株式会社：特許 131,433 (1939)，共立水産株式会社：特許 134,897, 138,444 (1940)，和田英夫：特許 154,141 (1942)
- 4) 清水誠： 東工学雑誌，**8**, 270 (1939).
- 5) 深山義道，小坂部勇： 日本水産学会誌，**9**, 123 (1944).
- 6) 大城善太郎： 鹿児島水産専門報告，**1**, 94 (1950).
- 7) 菅野英二郎： 東京工業試験所報告，**46**, 153 (1950).
- 8) 深山義道，小坂部勇： 水産製造会誌，**3**, 10 (1935).
- 9) 松生義勝，春光： 水産研究誌，**34**, 92 (1939).
- 10) 越智通秋： 水産学雑誌，**43**, 31 (1939).
- 11) 久保清左衛門： 水産研究誌，**35**, 136 (1940).
- 12) 西沢丹三： 南洋水産情報，**4**, (1940).
- 13) ZIEGLER (1926)—*J. am. Leather chem. assoc.*, **31**, 360 (1936) より：LOSEV (1933)—*ibid*, **31**, 246 (1936) より：ANON (1938)—*ibid*, **33**, (1938) より.
- 14) K.H. GUSTAVSON: *Sartrych ur Suensh Kemish Tidskrift*, **54**, 74 (1942).
- 15) K.H. GUSTAVSON: *ibid*, **54**, 249 (1942).
- 16) K.H. GUSTAVSON: *J. Soc. Leather Trades' Chem.*, **33**, 332 (1949).
- 17) 木塚静雄： 山口大学農学部学術報告，**4**, 1 (1953).
- 18) G.B. McLANGLIN & E.R. THEIS: *J. Am. Leather Chem. assoc.*, **19**, 428 (1924).
- 19) R.M. KOPPENHOEFER: *ibid.*, **32**, 210 (1937).
- 20) 木塚静雄，小松彰： 大陸科学院彙，**6**, 47 (1942).
- 21) 山田紀作： 日本水産学会誌，**13**, 12 (1947).
- 22) W. ROBINSON: *J. Biol. Chem.*, **92**, 699 (1931) より.
- 23) W. ROBINSON: *J. Biol. Chem.*, **92**, 699 (1931).
- 24) 東健一，榊沢建次： 化学の研究，第 1 集 23 (1948) より.
- 25) W. HAUSAM: *Collegium*, **814**, 55 (1938).
- 26) 星野三郎，東秀雄： 水産試験場調査資料，**8**, 33 (1941).
- 27) 常俊催三：神戸工試，**2**, 1 (1940).
- 28) 菊池夷，菊池真一：工工会誌，**42**, 782 (1932).
- 29) 大谷武夫，下条信治： 日本水産学会誌，**15**, 131 (1941).
- 30) A.C. CHIBNALL: *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **30**, 1 (1946).
- 31) J.H. BOWES & R.H. KENTEN: *Biochem. J.*, **43**, 365 (1948).
- 32) G.C. NUTTING & R. BORASKY: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **43**, 96 (1948).
- 33) R. BORASKY & T.S. ROGER: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **47**, 342 (1952).
- 34) R.S. BEAR: "Advances in Protein Chemistry", **7**, 69 (1952).
- 35) W.T. ASTBURY: *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **24**, 69 (1940).
- 36) 佐々木林治郎，佐藤泰： 1952 年 6 月日本皮革研究会年会にて講演.
- 37) Y. OKUDA: *J. Coll. Agric. Tokyo*, **5**, 355 (1916).
- 38) H. STIASNY: "Gerbereichemie" (1931).
- 39) R.H. MARRIOT: "ALLEN's Commercial Organic Analysis", **10**, 197 (1933).
- 40) H.D. DAKIN: *J. Biol. Chem.*, **44**, 499 (1920).
- 41) W.E. BRAYBROOKS: *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **23**, 73 (1939).
- 42) R.E. NEUMANN: *Arch. Biochem.*, **24**, 289 (1949).

- 43) R.E. NEUMANN & M.A. LOGAN : *J. Biol. Chem.*, **184**, 299 (1950).
- 44) 佐竹一夫 : 化学の領域 **3**, 364 (1949).
- 45) 金丸競, 祖父江寛 : 高分子構造論, **2**, 936 (1948).
- 46) E. WÖHLISCH : *Biochem. Z.*, **247**, 329 (1932).
- 47) E. CHERBULIEZ, J. JEANNERAT & K.H. MEYER : *Z. Physiol. Chem.*, **255**, 241 (1938).
- 48) MIRSKY & PAULING (1936) KÜHN (1937)—K.H. GUSTAVSON : “Advances in Protein Chemistry”, **5**, 369 (1949).
- 49) K.H. GUSTAVSON : “Advances in Protein Chemistry”, **5**, 353 (1949).
- 50) W.J. CHATER : *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **13**, 427 (1929).
- 51) R.S. HOBBS : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **35**, 272 (1940).
- 52) G. POWARNIN & N. AGEW (1924)—(51) より.
- 53) E.R. THEIS & E.J. SCHAFER : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **31**, 515 (1936).
- 54) R.A. MILL—(51) より.
- 55) 菅野英二郎, 山本和誠 : 1953 年 6 月 日本皮革研究会年会にて講演.
- 56) K.H. GUSTAVSON : *Sartryck ur Suensk Kemisk Tidkrift*, **65**, 70 (1953).
- 57) W. GRASSMANN—*Kolloid Z.*, **77**, 1205 (1936)—(49) より.
- 58) K.G.A. PANKHURST : *Nature*, **159**, 538 (1947).
- 59) A. KÜNTZEL—“STIASNY Festschrift” 191 (1937)—(60) より.
- 60) K.H. GUSTAVSON : “Advances in Protein Chemistry”, **5**, 370, 371 (1949).
- 61) I.M. KLOTZ : “The Proteins” **1**, B, 788 (1953).
- 62) M.L. HUGGINS : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4045 (1954).
- 63) K.H. GUSTAVSON : *Acta. Chemica. Scandinavica*, **8**, 1948 (1954).
- 64) 松本重一郎等 : 日本水産学会誌, **20**, 1105 (1955).
- 65) 田中正三等 : 日化, **74**, 53 (1953).
- 66) J. CASSEL et al. : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **48**, 277 (1953).
- 67) D.S. JACKSON : *Biochem. J.*, **54**, 638 (1953).
- 68) Y. TSUCHIYA & T. NOMURA : *Tohoku J. Agric. Res.*, **4**, 43 (1953).
- 69) K.H. GUSTAVSON : “Advances in Protein Chemistry”, **5**, 399 (1949).
- 70) E.C. PROCTER : *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **6**, 251 (1922) **5**, 259 (1921).
- 71) J.A. WILSON & A.F. GALLUN : *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 71 (1923).
- 72) J.H. HEIGHBERGER : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **31**, 345 (1936).
- 73) J.H. BOWES & R.H. KENTEN : *Biochem. J.*, **43**, 365 (1948).
- 74) A. FRITSCH : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **33**, 655 (1938).
- 75) J. LOEB : “Protein & Theory of Colloidal Behavior” (1924).
- 76) 清水誠 : 月刊皮革, **3**, 27 (1950).
- 77) E. STIASNY : “Gerbeieichemie” (1931).
- 78) K.H. GUSTAVSON : “Advances in Protein Chemistry”, **5**, 374 (1949).
- 79) D. JORDAN LLOYD et al : —*ibid*, p. 356 より.
- 80) J.A. WILSON : “The chemistry of Leather Manufacture” vol. 2, (1929).
- 81) W.E. BRAYBROOKS et al : *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **23** 365 ; 451 ; 499 (1939).
- 82) V. KUBELKA & I. TAUSSIG : *Kolloid Chem. Beih.*, **22**, 150 (1926).
- 83) H.B. MERRILL : *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1144 (1924).
- 84) 越智通秋 : 鹿児島水産専門報告, **1**, 79 (1950).
- 85) 深川庫造 : 特許 128,677 (1932).
- 86) 岡田稔, 多田節子 : 日本水産学会誌, **19**, 178 (1952).
- 87) LOLLAR—米国皮革化学者協会第 47 回年会 (1951) の記録より.
- 88) A. KÜNTZEL—(59) より.
- 89) J.W. MEHL—J.D. FERRY : “Advances in Protein Chemistry”, **4**, 1 (1948) より.
- 90) J.A. WILSON : “Modern Practice in Leather Manufacture” (1941).

- 91) A. KÜNTZEL et al : *Biochem. Z.* **231**, 423 ; 435 (1931).
- 92) W. GRASSMANN (1936)―38) より.
- 93) 高橋豊雄, 横山和吉 : 水産研究誌, **40**, 1 (1950).
- 94) 須山三千三 : 1952 年 9 月 日本水産学会大会にて講演.
- 95) 山田紀作 : 水産試験場調査資料, **8**, 59 (1941).
- 96) L. S. STUART & R. W. FREY : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **33**, 198 (1938).
- 97) M. K. ROBERT & G. L. SOMMER : *ibid*, **34**, 34 (1939).
- 98) S. G. SHUTTLWORTH & J. SEBBA : *ibid*, **34**, 1343 (1939).
- 99) 森高次郎, 小林敏雄 : 1949 年 4 月 日本水産学会大会にて講演.
- 100) 清水亘, 大石圭一 : 日本水産学会誌, **16**, 423 (1951).
- 101) Y. TSUCHIYA et al : *Tohoku J. Agric. Res.* **2**, 119 (1951).
- 102) 須山三千三, 徳広貞, 須山善雄 : 日本水産学会誌, **16**, 211 (1950).
- 103) G. BUCCLA & A. CONSTANTINO (1913)―大谷武夫 : “軟体動物の化学” 36 (1934) より.
- 104) I. E. FRIEDEMANN : *J. Biol. Chem.*, 123, 161 (1938).
- 105) 高橋豊雄, 松本重一郎, 新井とみ子 : 日本水産学会誌, **17**, 218 (1952).
- 106) 清水亘, 大石圭一 : 日本水産学会誌, **16**, 29 (1951).
- 107) THOM & LETEVRE―木俣正夫 : “食品保蔵学”, 253 (1949) より.
- 108) 木俣正夫 : 日本水産学会誌, **3**, 139 (1934).
- 109) 107) に同じ.
- 110) KAYE―W. HAUSAM : *Collegium*, **814**, 55 (1938) より.
- 111) W. GRASSMANN & W. HAUSAM―(110) に同じ.
- 112) E. R. THEIF & R. G. STEINHARDT : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **37**, 433 (1942).
- 113) A. ROGER : 米国特許 1,338,531.
- 114) アーレンレーヒ及びペンディングゼン : 特許 81,808 (1929).
- 115) H. WEISKE―大谷武夫 : “魚類の化学”, 393 (1937) より.
- 116) 島田清, 金田敬 : 日本水産学会誌, **5**, 311 (1937).
- 117) 谷崎広樹 : 特許 63,075 (1924).
- 118) 二宮金次郎 : 楽水会誌, **28**, (8), (1933).
- 119) R. S. HOBBS : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **35**, 272 (1940).

Studies on the Properties of Shark Skin as a Material for Manufacturing Leather

Toyo-o TAKAHASHI, Ayako ISHINO, Takeo TANAKA
Makoto TAKEI and Wakichi YOKOYAMA

Contents

Section 1	Introduction	98			
Section 2	Structure of shark skin	103			
2—I	Arrangement of collagen fibre bundles	103			
2—II	Structure of derma	105			
1.	On the skin of ground shark	106			
2.	On the skin of dog shark	106			
3.	On the skin of great blue shark	106			
4.	On the skin of blue shark	106			
2—III	Distribution of elastin fibres	107			
1.	In the skins of blue shark and ground shark	108			
2.	In the skin of great blue shark	108			
3.	In the skin of dog shark	108			
2—IV	On the cohesion of placoid scale upon shark skin	108			
2—V	Discussion	109			
Section 3	Chemical compositions of shark skin	110			
3—I	Water in shark skin	110			
1.	Water content in the skins of different animals	110			
2.	Water content in shark skin	111			
A.	Relation between water content and localities of skin	111			
B.	Water content in the skin of different sharks	112			
3.	Differentiation of water in shark skin	112			
A.	Water left unfrozen at -20°C .	113			
B.	Unexpressible water	113			
C.	Water left after salting	113			
4.	On expressible water in shark skin	114			
A.	At pressing shark skin	115			
B.	At pressing cloth absorbed water	115			
C.	Relation between pressure and expressible water	115			
D.	Changes in behaviours of skin by pressing	119			
3—II	Protein in shark skin	121			
1.	Contents of globulin-albumin fraction and mucin	122			
A.	Globulin-albumin fraction	122			
B.	Mucin	123			
2.	Content of elastin	123			
3.	Content of collagen	124			
4.	Amino acid composition of collagen of shark skin	125			
A.	After VAN SLYKE's method	125			
B.	After paper chromatography	126			
C.	Comparison between kinds of amino acids in fraction easily dissolving from shark skin-collagen with hot water and those in the residue	127			
5.	Percentage of placoid scale to shark skin	128			
3—III	Discussion	129			
Section 4	Hydrothermal stability of fish skin	130			
4—I	Hydrothermal shrinkage of skin	130			
1.	Shrinkage of skin by heating in water at a certain temperature	132			
2.	Shrinkage of skin by heating in sodium chloride solution at a certain temperature	133			
4—II	Hydrothermal shrinkage temperature (T_s) of shark skin	133			
1.	On the meaning of T_s	133			
2.	Investigation on conditions for measuring T_s	134			
3.	Influence of several factors on T_s	135			
A.	Relation between freshness and T_s	135			
B.	Relation between body weight and T_s	137			
C.	Relation between locality and T_s	137			
D.	Relation between cutting of sample and T_s	138			
E.	Influence of curing and liming on T_s	138			
4.	T_s of skins from different sharks	140			
4—III	Hydrothermal shrinkage temperature of fish skin	140			
1.	Preparation of a durable test-piece	140			
A.	Influence of dehydration with acetone on T_s	141			
B.	Change of T_s with storing skin dehydrated with acetone	141			
2.	T_s of the skins from different fishes	142			
3.	Relation between the life-environment (and properties) of fish and T_s of its skin	142			
A.	Relation between the temperature of water in which fish lives and T_s	144			
B.	Relation between the size of fish and T_s	144			
C.	Relation between the swimming mode of fish and T_s	144			
4—IV	Relation between amino acid composition in the collagens and hydrothermal shrinkage temperature of skins from different fishes	145			
1.	Relation between hydroxyproline				

content and T_s	145	range	166
A. Analytical method for hydroxyproline	145	5—VII Swelling of shark skin in alkaline range	167
B. Preparation of sample	146	1. Swelling in the solution of calcium hydroxide	167
C. Results obtained	146	2. Swelling in the solution of sodium hydroxide	168
2. Relation between acidic amino acid content and T_s	148	5—VIII Discussion	168
A. Investigation on analytical method for acidic amino acid	148	1. Relation between the history of shark skin and pH value, below which shark skin becomes increasingly swollen (or the degree of swelling by this pH value)	168
B. Results obtained	149	2. On the relation between kinds of acids (or bases) and the swelling of shark skin	169
4—V Discussion	150	3. On the relation between the species of shark and swelling of their skins in acid range	170
Section 5 Swelling of shark skin	153	4. On the dissolution of matter from shark skin in the concentrated solution of hydrochloric acid	171
5—I Method for measuring the degree of swelling	153	5. Mechanism of action by which sodium chloride prevents the swelling and decomposition of shark skin in acid solution	172
1. Investigation on the method	154	6. On the influence of alkaline pretreatment on the swelling of shark skin in acid range	173
A. Wipping after immersing in water	154	7. On several matter which require thought from the practical point of view, according to these results	173
B. Thickness of sample	154	Section 6 Tryptic digestion of the collagen in fish skin	174
C. Immersing period	154	6—I Tryptic digestion of fish skin-collagen at 20°C.	174
2. Method used by the authors	154	6—II Ascertainment on the result which fish skin-collagen is slightly digestible by trypsin	176
3—II Swelling of shark skin in acid solution	154	1. On the condition of digestion	176
1. pH value, below which shark skin becomes increasing swollen in acid range	155	2. On the preparation of substrata	176
2. pH value, showing the swelling is abruptly increased in acid range	155	3. On the freshness of raw skin used for preparation of substrata	177
3. pH value, showing the maximum swelling in acid range	157	4. On the employing antiseptic in the digestion system	178
A. Swelling of shark skin in the solution of hydrochloric, sulphuric, and phosphoric acid	157	6—III Influence of temperature on the tryptic digestion of collagen	178
B. Swelling of shark skin in the solution of acetic acid	158	6—IV Tryptic digestion of the collagen, which has been immersed in hot (below T_s of the collagen) water, at 20~25°C.	179
4. Behaviour of shark skin in concentrated solution of hydrochloric acid	159	1. Experiment on the collagen from cattle hide	179
5—III Swelling of cattle hide in acid solution	159	2. Experiment on the horny fibre (elastoidin) of shark	180
1. Swelling at a pH value 2~5	159	3. Experiment on the collagen from great blue shark skin	180
2. Behaviour in the concentrated solution	160	6—V Tryptic digestion of denatured horny fibre	181
5—IV Comparison in the swelling of skins from different animals in acid solution	160	1. Denaturation of horny fibre	181
1. Swelling of skins from cattle, rabbit, shark, carp, and crucian carp in acid solution	160	2. Tryptic digestion of denatured horny fibre at 20°C.	181
2. Swelling of skins from different sharks in acid solution	161	3. Tryptic digestion of heat-shrunk collagen from skin at about 20°C.	182
5—V Prevention of swelling and decomposition of shark skin in acid solution	162	6—VI Discussion	18
1. Effect of sodium chloride added in acid solution on the prevention	162		
A. Swelling of shark skin in the hydrochloric acid solution of pH 2 containing sodium chloride	163		
B. Behaviour of shark skin in 9.5% hydrochloric acid solution containing sodium chloride	164		
2. Effect of formaldehyde pretreatment of shark skin on the prevention	165		
A. Decomposition of the skin treated with formaldehyde	165		
B. Swelling of the skin treated with formaldehyde	166		
5—VI Swelling of shark skin, which was treated with lime solution, in acid			

Section 7 On the preservation of shark skin	184	1. Removing the scale from the skin of <i>Dalatias atromarginatus</i> (deep sea shark) by hydrochloric acid	201
7—I Determination of spoilage of green shark skin	184	2. Removing the scale from the skin of dog fish by hydrochloric acid	202
1. On the large amount of volatile basic nitrogen produced from the tissue of shark in the early stage of spoilage	184	8—IV Deformation of placoid scale and dissolution of nitrogenous constituent by the acid-treatment on the scale	203
A. Investigation on the method for the determination of volatile basic nitrogen	184	1. Deformation of placoid scale	204
B. Experiment I	185	2. Dissolution of nitrogenous matter	205
C. Experiment II	185	3. Shrinkage of placoid scale	205
D. Experiment III (Spoilage of shark meat washed in water)	186	4. Structures of placoid scales removed from the green shark skin and from that treated with hydrochloric acid	206
2. On the criterion of spoilage of green shark skin	187	8—V Dissolution of nitrogenous matter from shark skin by the acid treatment	207
A. Experiment I	187	8—VI Discussion	207
B. Experiment II	188	Section 9 Degeneration of vegetable tanned shark leather due to hydrochloric acid	209
C. Experiment III (Spoilage of shark skin washed in water)	188	9—I On the sample applied	209
3. Discussion on the chapter	188	1. Preparation of the sample	209
7—II On the method of preservation of green shark skin	190	2. Effect of the concentration of tan liquor on the tannin fixation and T_s of shark leather	209
1. Relation between the spoilage of shark skin and water in the skin	190	3. Relation between the combined tannin and T_s of shark leather	210
A. Spoilage of shark skin dehydrated by pressing	191	9—II Effect of tannin fixation on the degeneration of shark leather due to concentrated hydrochloric acid	210
B. Relation between the spoilage of shark skin and its water content	192	9—III Relation between kinds of tanning materials and the degeneration of shark leather due to concentrated hydrochloric acid	211
2. Spoilage of brined shark skin	193	9—IV Effect of the concentration of hydrochloric acid on the degeneration	212
A. Experiment I	193	9—V Effect of sodium chloride on preventing the degeneration	213
B. Experiment II	194	9—VI Effect of retanning of shark leather treated by concentrated hydrochloric acid on restoring T_s	214
3. Discussion on the chapter	194	9—VII Discussion	215
7—III Discussion	196	Section 10 General summary	216
Section 8 Mechanism of removing placoid scale from shark skin by hydrochloric acid	198	10—I Summary of results obtained	216
8—I Chemical constituents of placoid scale	198	10—II General discussion	222
1. Nitrogenous constituents	199	References	228
2. Inorganic constituents	199		
8—II Extraction of calcium from placoid scale by hydrochloric acid	199		
1. Experiment on the scale of <i>Centroscyllium owstoni</i> (deep sea shark)	200		
2. Experiment on the skin of dog fish	201		
8—III Influence of the concentration of hydrochloric acid on removing the scale from shark skin	201		

Synopsis

The purpose of the present work is to obtain essential scientific knowledge on which basis an efficient method may be established for manufacturing leather from shark skin, an important raw material for marine leather. With this view in mind, we studied on various properties of shark skin and advanced interpretation of causes of variance in behaviours between fish skin and terrestrial animal hide.

The results obtained can be summarized as follows.

1. Histological structure of shark skin.

It has been already known that the structure of fish skin greatly differs in many respects from that of mammalian hide, and that in the latter, the fibre bundles of the corium

are interwoven in all directions forming a compact network, while in the former, they are arranged simply or sometimes less compactly.

With the skins of different species of sharks, we studied their histological structures which seem to be responsible for the mechanical properties of leather and the swelling of skin.

(1) In the corium of ground shark, *Carcharhinus gangeticus*, relatively large fibre bundles are grouped as observed in most of fish skin. Namely, their membranes, in which fibre bundles are arranged in parallel, are piled up, and the fibre bundles in each membrane lie cross at right angles to those of adjacent membrane in their corium.

The corium of ground shark looks to be divided into two layers; the upper layer ($15\sim 20\mu$) with the fibre bundles finer than those of the lower ($25\sim 55\mu$). On the top of the former, there is a thin layer (so called grain layer) in which fine fibre bundles seem to be rather compactly arranged in parallel and/or interwoven.

In most parts of the corium of great blue shark, *Glyphis glaucus*, fine fibre bundles ($2\sim 5\mu$) are loosely interwoven in all directions.

The lower layer of the corium of blue shark, *Isurus glaucus*, is similar in structure to that of ground shark, while the upper layer shows structure characteristics which fall between those of ground shark and great blue shark.

The skin of dog shark, *Squalus acanthias*, thinner than the former three species, has the same structure with that of ground shark.

(2) Since the fibre bundles in great blue shark skin were found interwoven in all directions as mentioned above, while those in the others arranged in a certain direction, it was assumed that the mechanical properties of the former would be equal in all directions, but those of the latter would not. This presumption could be proved.

(3) There are elastin fibres (so called yellow connective tissue) in most of the upper layers of shark skin except grain layer. However, in the case of cattle hide, the grain is known to contain elastin fibres.

(4) The basal plate of placoid scale is not buried in the corium of shark skin, but appears to adhere on the surface of the corium.

2. Chemical composition of shark skin.

(1) On the water in shark skin.

a) The content of water is higher in fish and frog skins than in the skins of terrestrial animals tested. It seems that the water content in shark skin varies a little depending on localities of the skin, and that the skin of great blue shark contains much more water than those of blue shark and ground shark.

b) It has been found that when the raw skin of shark is pressed, curve showing the relation between pressure (P) and expressible water (W) has a transition point at pressure $5\sim 7$ kg./cm. Shark skin likely becomes transparent under a certain pressure. The values of P and W at this point almost coincide with the transition point on the P - W curve. Methylene blue is dissolved when placed on the raw skin, but not on the pressed skin which has become transparent.

According to the results obtained, water expressible seems to exist between the fibre bundles of skin before the transition point, and after the point, within the fibre bundles. Water content in a shark skin ranges from 42 to 46 % when water present between fibre bundles has been removed as completely as possible by pressing.

(2) Protein in shark skin.

a) When compared with cattle hide, the content of globulin-albumin fraction in the skin of great blue shark was rather higher, and contents of mucin and elastin considerably higher. The elastin content in the dorsal skin of great blue shark was smaller than in the ventral skin. In case of blue shark the amount of elastin in the dorsal and ventral skins was nearly the same as in the ventral skin of great blue shark. It has been found that collagen contained in shark skin is only about 13 % in contrast with that of cattle hide which was reported to be nearly 30 % of raw hide. For this reason, shark skin is not supposed very suitable as a material for manufacturing gelatin.

b) No difference in the amino acid composition of collagen could be established between great blue shark skin and terrestrial animal hide when tested after Van SLYKE's method. Two-dimensional chromatography of hydrolyzate of shark skin collagen presented the pattern resembling to that of cattle hide.

3. Hydrothermal stability of fish skin.

The study has been conducted in regard to the shrinkage of skin heated in water, which serves to characterise skin, and the relation between the amino acid content in collagen and the hydrothermal shrinkage temperature (T_s) of different animal skins.

(1) When the animal skin is heated in water, the skin abruptly shrinks at a certain temperature (T_s). Heating below T_s for a longer period has the same effect on the skin.

(2) T_s of fish skin decreases with the decrease of freshness in the skin, as well as in salting or liming. T_s of skin, though is lowered by dehydration with hot (30~40°C.) acetone, is not affected with cold (7~10°C.) acetone. T_s of this dehydrated skin does not change after 3-week-storage.

T_s of fish skin is independent of the body weight of a sample. Questions such as from what part of the skin or at what angle a test piece is cut out, do not seem to have important bearing with T_s .

(3) T_s of fish skin is considerably different among species. It is interesting to note, however, that T_s of fish skin is lower than that of terrestrial animals, and that the skin collected from cold water fishes, on the whole, has T_s lower than that of species living in warm water. T_s of the skin has no relation to swimming mode or size which are different among various fishes. Because of a wide range of T_s in degree depending on species as mentioned above, a fish skin must be properly treated according to its specific T_s , as far as the view held by GUSTAVSON¹⁾ is acceptable. In other words, a skin must have its own tannery process depending whether it was collected from a terrestrial animal, warm water fish, or a cold water habitant. And the same may be true with the gelatin manufacture.

(4) It has proved that there is a direct proportion between hydroxyproline content in the collagen and T_s of different animal skins (sample correlation coefficient= 0.93). For this reason, hydroxyproline seems to play an important part in causing difference in behaviours between fish skin and terrestrial animal hide.

4. Swelling of shark skin.

Swelling of skin, a significant factor in the preservation of skin and leather manufacture, has been studied with shark skin.

(1) In HCl solution, as pH value decreased below 3.5~5, the shark skin became in-

1) "Advances in Protein Chemistry" Vol. V, pp. 353 (1949).

creasingly swollen. The pH value is likely to change depending on the history and/or nature of an individual skin, while it generally increases with the decrease of freshness in the skin. In shark skin, the swelling and the soluble nitrogen abruptly increase at a pH value below about 3. In each solution of either HCl, H_2SO_4 or H_3PO_4 , the maximum swelling of the skin was observed at a pH value of about 2, and at that time the skin was considerably decomposed. The skin had the same aspect at pH 0.3~0.5 as in distilled water, but lost its weight with decreasing pH value. In the range of pH 0.3~3.5, the amount of soluble nitrogen vs. the pH value of the solution ran in parallel to the degree of swelling vs. the pH value. Below pH 0.2, the soluble nitrogen rapidly increased, and the skin decreased in weight.

(2) The effects of HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 and CH_3COOH each at the same pH value on the swelling are in the following order : $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCl} \approx \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$. The functions of acetic acid on the swelling and dissolution of shark skin were different from those of the others.

(3) The cattle hide became increasingly swollen below pH values of about 4, attaining the maximum swelling at about 2.5. Even at this point, however, only a small amount of the soluble nitrogen could be detected. When compared the swelling of carp, crucian carp, shark, and rabbit with their natural thickness, the degree of swelling was found highest with the first two. Shark skins in acid solution swelled much more than a cattle hide splitted to the thickness of the former. The skin of ground shark swelled in acid solution as much as those of great blue shark and blue shark, while the amount of nitrogen dissolved from the former was much smaller than those from the latter two.

From the results mentioned above it may be concluded that the fish skin swells and dissolves in the acid solution much more than cattle hide. The extents in the swelling and dissolution are likely influenced by the histological difference in animal skins, since fish skin is made up with a simple structure, and cattle hide with entangled fibre structures.

(4) Swelling and dissolution of shark skin in an acid solution (pH 2) containing NaCl decreased with increasing amounts of NaCl. In the presence of NaCl of concentration higher than 2 %, the skin showed the same extent of swelling as in distilled water, and a small amount of soluble nitrogen (1.3 % of total nitrogen of the skin) was detected. Stability of shark skin in about 10 % HCl solution was greatly increased by employing 4 % or more NaCl in the acid solution or treating the skin by over 0.06 % formaldehyde solution for 24 hours, although a considerable amount of soluble nitrogen was observed : 2.5 % of total nitrogen of the skin in case of the formaldehyde treatment and 6~8% in case of the NaCl addition.

(5) In $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, the swelling became greater with increasing pH values in the range 10~11, the maximum swelling being observed at a pH value of 11~11.5. In NaOH solution, the swelling abruptly increased at pH value of 11 and was more notable than in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with the same pH values of above 11.

5. Tryptic digestion of the collagen in fish skin.

The following were obtained from study on tryptic digestion of collagen in fish skin conducted in respect to the bating of fish skin.

(1) The fish skin-collagen was digested by trypsin at 20 °C. less easily than collagen which had been subjected to hydrothermal shrinkage; collagen having lower η_{sp} appeared

a little more easily digestible than that having higher T_s . Collagens started to be digested by trypsin above a certain temperature. The starting temperature for the digestion was low for the collagen having lower T_s , but for the collagen having higher T_s it was higher than the former starting temperature.

(2) The tryptic digestibility of collagen at low temperature ($20\sim 25^\circ\text{C}.$) was increased by pretreatment with hot water controlled at a temperature not to cause heat-shrinkage. The increase was remarkable for the collagen in fish skin. The collagen which had been shrunk either in hot water or in urea solution was easily digested by trypsin. Horny fibre of shark, however, was hardly digestible even after it had been treated so as to lower T_s from 60° to $50^\circ\text{C}.$

From these results it may be said that when skin of some kind is subjected to bating bath, temperature for the bating should be held in accordance with, as yet much lower than, a specific T_s for skin of that kind.

6. Preservation of shark skin.

(1) As a preliminary experiment, the criterion of putrefaction of green skin of shark was sought for in the amounts of volatile bases, volatile fatty acids, and trimethylamine to be formed in the course of spoilage of the green skin. In addition, T_s that lowers in the skin as the spoilage proceeds was observed.

Conclusion reached is that in case of the green skin of shark, neither the amounts of volatile bases, trimethylamine, volatile fatty acids, nor the degree of T_s can be used as the criterion of bacterial degradation of the hide substance. In other words, the green skin turned out to be a suitable material for preservation experiments of shark skin. It is proposed that a washed shark skin can be conveniently used in preservation experiments, however.

(2) Effects of water content upon the bacterial decomposition of washed shark skin which had been dehydrated either by pressing or by brining was studied.

The pressed skin is more or less prevented from putrefaction depending upon water content in it. This effect is most remarkable with the decrease of water content down to about 40 to 45 %, but very little when water content depletes below that extent. As previously mentioned (cf. 2—1-b), water content in shark skins ranges from 42 to 46 % even when water between fibre bundles has been pressed out. Consequently it seems that propagation of bacteria in a sample depends on the amounts of water between fibre bundles, but hardly on the amounts of water in the spaces among individual fibres of the bundle and bound water.

The skin treated with 5~10 % brine was successfully stored at $30^\circ\text{C}.$ as long as a week. Whereas the one treated with 10 % brine was found rather difficult to be kept for two weeks at $30^\circ\text{C}.$ without being putrefied. The success may be due to some action or actions other than dehydration of NaCl. The actions are supposed to attain a definite effect at the concentration of 5 % of NaCl and remain unchanged with higher concentration.

7. Mechanism of removing placoid scales from shark skin by hydrochloric acid.

In the manufacture of shark leather there is a difficult and important process in which the placoid scales, an obstacle if remained on the leather, has to be removed from the skin with concentrated HCl.

As a fundamental research for the process, the mechanism of removing the scales from

shark skin with HCl was investigated. The study has dealt with chemical components of placoid scale, extraction of calcium phosphate from the scales with HCl, which have been supposed to play an important role on the removing of scale, relation between the concentration of HCl and the removing of scale (or the forms of scales removed from skin treated with HCl), and deformation of the scales treated with different concentration of HCl.

According to the results obtained, the lowering of mechanical strength of placoid scale due to HCl, which accompanies the shrinkage of scale, seems to be responsible for the decrease in cohesive power of the scale to shark skin.

8. Degeneration of vegetable tanned shark leather due to concentrated hydrochloric acid.

Degeneration of vegetable tanned shark leather, which occurs when treated with concentrated HCl for the purpose of removing the placoid scales, has been studied.

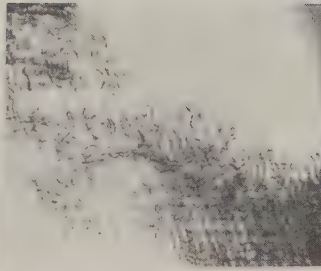
Treating the vegetable tanned leather of shark with concentrated HCl (about 10 %) at 40~50° C. for 30 mins. did not always affect the appearance of the leather, while invariably decreased *Ts* to some extent. The lowering of *Ts* varied depending on conditions of tannage and HCl-treatment.

For the removal of placoid scales, NaCl is usually added to HCl solution to be applied at shark leather tanneries in order to increase stability of the leather. In the present work, however, no preventive effect of NaCl on the lowering of *Ts* of the leather due to HCl was evident.

When the leather was retanned after HCl-treatment and following neutralization, increases both in *Ts* and in the amount of combined tannin of the leather were found rather remarkable.



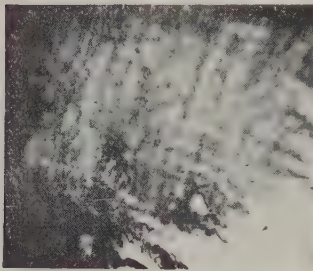
第A-1図 アオザメ皮下層
A-1. Lower layer
of blue shark skin.



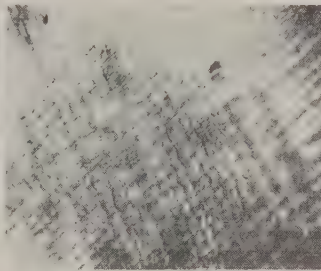
第A-4図 メジロザメ革下層
A-4. Lower layer
of ground shark leather.



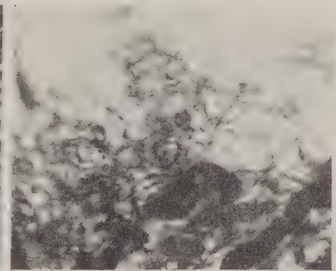
第A-7図 ヨシキリザメ皮下層
A-7. Lower layer
of great blue shark skin.



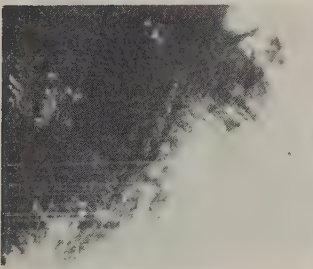
第A-2図 同上皮中層
A-2. Middle layer
of the above.



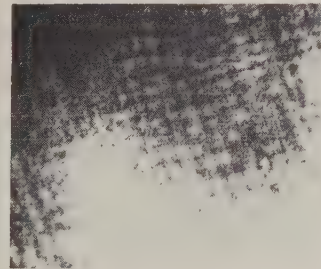
第A-5図 同上革中層
A-5. Middle layer
of the above.



第A-8図 同上皮中層
A-8. Middle layer
of the above.



第A-3図 同上皮上層
A-3. Upper layer
of the above.



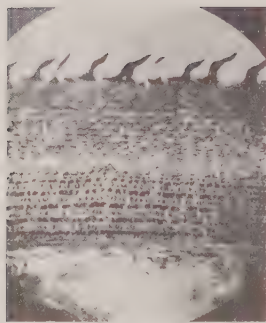
第A-6図 同上革上層
A-6. Upper layer
of the above.

写真A サメ皮コラーゲン繊維束の配列 (表面に平方行向)

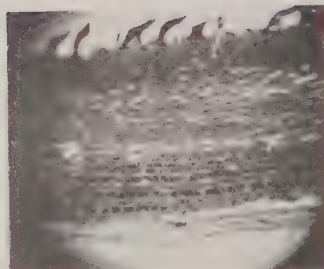
第A-1~6図, 約25倍; 第A-7及び8図, 約80倍

Plate A. Horizontal arrangement of collagen fibre bundles of shark skin.

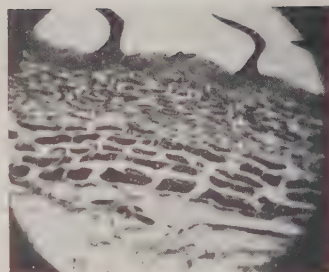
Magnification of A-1~6, $\times$ ca. 25; A-7 & 8, $\times$ ca. 80.



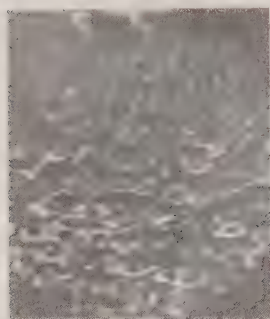
第B-1図 メジロザメ脊皮
B-1. Ventral skin
of ground shark



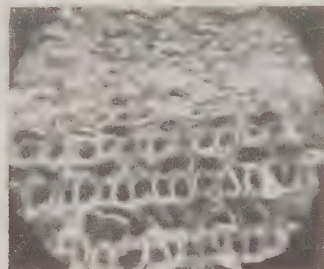
第B-4図 メジロザメ腹皮
B-4. Dorsal skin
of ground shark.



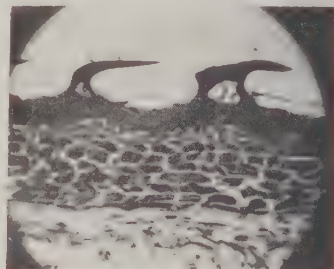
第B-6図 アブラツノザメ腹皮
B-6. Dorsal skin
of dog shark.



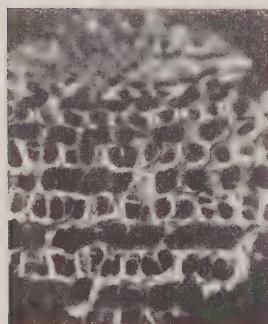
第B-2図 同上皮の最上層
B-2. Uppermost layer
of the above.



第B-5図 同上皮の中層
B-5. Middle layer
of the above.



第B-7図 同上背皮
B-7. Ventral skin
of dog shark.



第B-3 同上皮の下層の上部
B-3. Upper part of the
lower layer of the above.

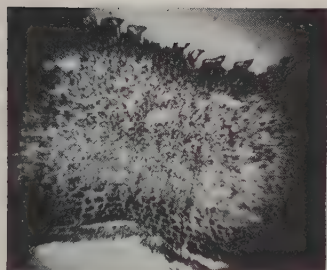
写真B メジロザメ皮及びアブラツノザメ皮の縦断面の組織

第B-1及び4図, 約 17 倍; 第B-2, 3及び5図,
約 75 倍; 第B-6及び7図, 約 35 倍

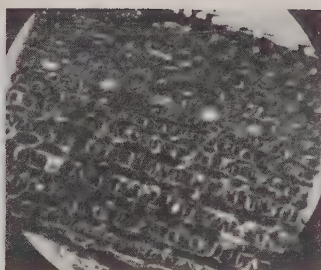
Plate B. Vertical sections of ground shark skin and of dog
shark skin.

Magnification of B-1 & 4, $\times$ ca. 17 ;

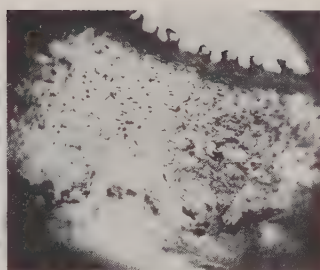
B-2, 3 & 5, $\times$ ca. 75; B-6 & 7, $\times$ ca. 35.



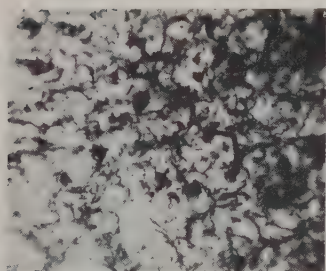
第C-1図 ヨシキリザメ胴皮
C-1. Lateral skin
of great blue shark.



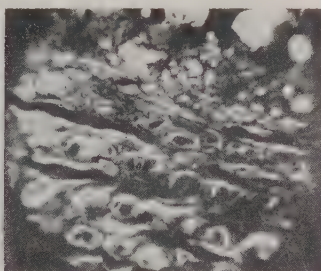
第C-4図 アオザメ背皮
C-4. Ventral skin
of blue shark.



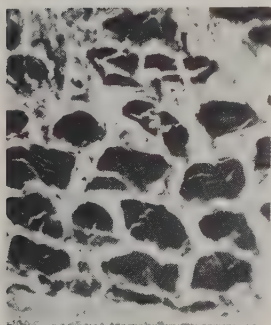
第C-7図 ヨシキリザメ腹皮
C-7. Dorsal skin
of great blue shark.



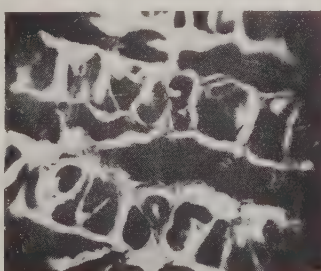
第C-2図 同土皮の中層
C-2. Middle layer
of the above.



第C-5図 同上皮の最上層
C-5. Uppermost layer
of the above.



第C-3図 同上皮の下層
C-3. Lower layer
of the above.



第C-6図 同上皮の下層
C-6. Lower layer
of the above.

写真 C ヨシキリザメ皮及びアオザメ皮の縦断面の組織

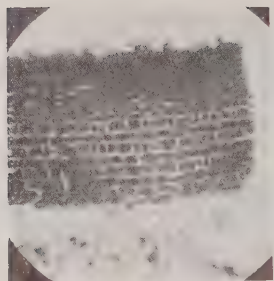
第C-1図, 約 12 倍; 第C-2及び3図, 約 100 倍;

第C-4及び7図, 約 16 倍; 第C-5及び6図, 約 75 倍

Plate C. Vertical sections of great blue shark skin and blue shark skin.

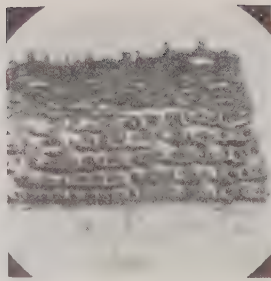
Magnification of C-1, $\times$ ca. 12; C-2 & 3, $\times$ ca. 100; C-4 & 7, ca. $\times$ 16;

C-5 & 6, $\times$ ca. 75.



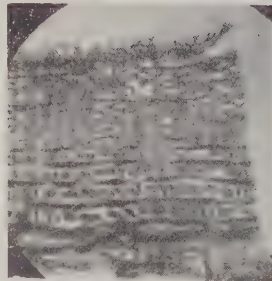
第D-1図 背に近い部分
(体軸に対し)
直角の断面)

D-1. Adjacent to dorsal skin.
(Cut along the
major axis.)



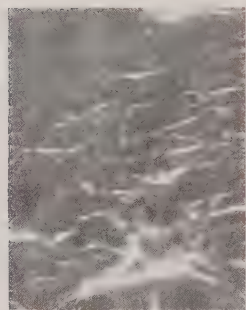
第D-4図 背に近い部分
(体軸に対し45度)
傾斜した断面)

D4. Adjacent to dorsal skin.
(Cut along the angles of
45° on the major axis.)

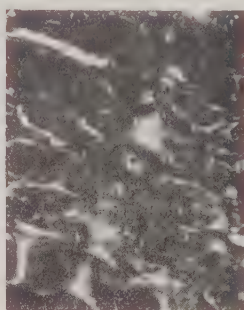


第D-7図 腹 皮
(体軸に対し45度)
傾斜した断面)

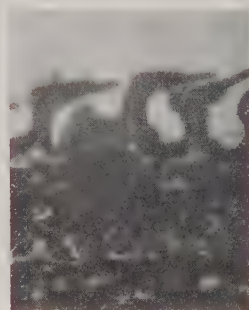
D-7. Ventral skin.
(Cut along the angles
of 45° on th major axis.)



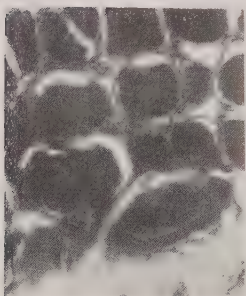
第D-2図 同上皮の上層
D-2. Upper layer
of the above.



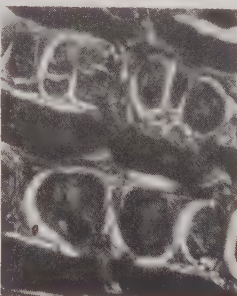
第D-5図 同上皮の上層
D-5. Upper layer
of the above.



第D-8図 同上皮の上層
D-8. Upper layer
of the above.



第D-3図 同上皮の下層
D-3. Lower layer
of the above.



第D-6図 同上皮の下層
D-6. Lower layer
of the above.



第D-9図 同上皮の下層
D-9. Lower layer
of the abovoe.

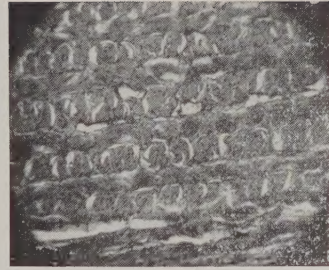
写真 D アオザメ皮の縦断面の組織

第D-1, 4及び7図, 約16倍; 第D-2, 3, 5, 6, 8及び9図, 約100倍
Plate D. Vertical sections of blue shark skins.

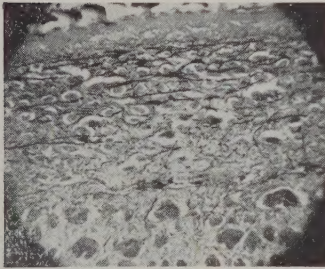
Magnification of D-1, 4 & 7, ×ca. 16; D -2, 3, 5, 6, 8 & 9, ×ca. 100.



第E-1図 アオザメ背皮の上層
E-1. Upper layer of dorsal
skin of blue shark.



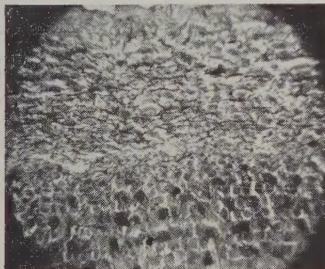
第E-2図 同前背皮の下層
E-2. Lower layer
of the same as E-1.



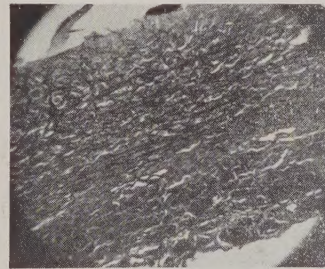
第E-3図 アオザメ腹皮の上層
E-3. Upper layer of ventral
skin of blue shark.



第E-4図 同前皮の下層
E-4. Lower layer
of the same as E-4.



第E-5図 メジロザメ背皮
E-5. Dorsal skin
of ground shark.



第E-6図 メジロザメ腹皮
E-6. Ventral skin
of ground shark.

写真 E アオザメ皮及びメジロザメ皮におけるエラスチン繊維 (縦断面)

図中、表面に対し主として平行に走る濃黒色の細い線がエラスチン繊維である。

第E図はすべて、約 37 倍

Plate E. Elastin fibre on the vertical section of blue shark skin and ground shark skin.

In the figures, deep black lines running parallel with the surface show elastin fibres.

Magnification, $\times$ ca. 37.



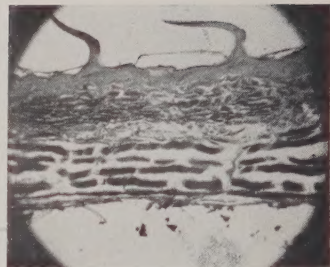
第F-1図 ヨシキリザメ胴皮

F-1. Skin lied between ventral and dorsal side of great blue shark.



第F-4図 ヨシキリザメ脊皮の上層

F-4. Upper layer of dorsal skin of great blue shark.



第F-6図 アブラツノザメ腹皮
F-6. Ventral skin of dog shark.

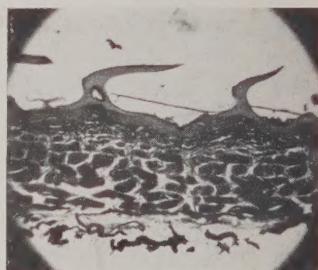


第F-2図 同上皮の上層

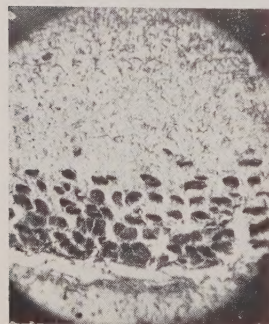
F-2. Upper layer of the above.



第F-5図 同上皮の最上層
F-5. Top layer of the above.



第F-7図 アブラツノザメ背皮
F-7. Dorsal skin of dog shark.



第F-3図 同上皮の下層

F-3. Lower layer of the above.

写真F ヨシキリザメ皮及びアブラツノザメ皮におけるエラスチン繊維（縦断面）

第F-1及び4, 18倍;

第F-2, 3, 5, 6, 及び7, 37倍

Plate F. Elastin fibre on the vertical section of great blue shark skin and dog shark skin.

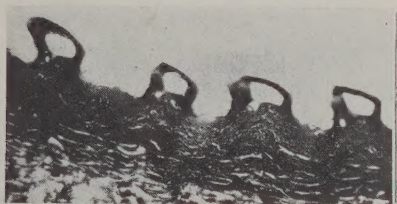
Magnification of F-1 & 4, $\times$ ca. 18;

F-2, 3, 5, 6 & 7, $\times$ ca 37.



第G-1図 ヨシキリザメ腹皮の鱗
(その1)

G-1. Scales of ventral skin of great blue shark (Example 1).



第G-2図 同上 (その2)

G-2. The same (Example 2).



第G-3図 メジロザメ背皮の鱗
(その1)

G-3. Scales of dorsal skin of ground shark (Example 1).



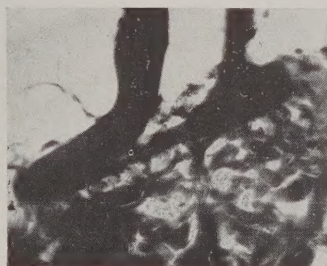
第G-4図 同上 (その2)

G-4. The above (Example 2).



第G-5図 メジロザメ鱗のつけ
根 (その1)

G-5. Base of ground shark scale (Example 1).



第G-6図 同上 (その2)

G-6. The above (Example 2).



第G-7図 同上 (その3)

G-7. The above (Example 3).

写真 G サメ皮における楕鱗の断面図

第G-1～4図, 約 60 倍; 第G-5～7図, 約 200 倍

Plate G. Sectional views of placoid scales of shark skin.

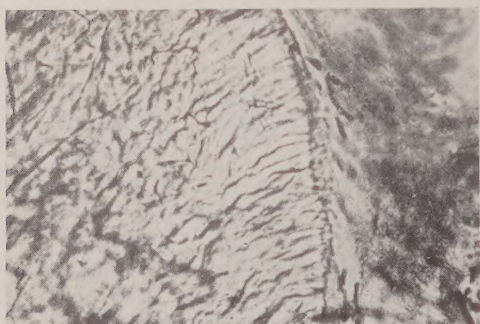
Magnification of G-1～4, $\times$ ca. 60; G-5～7, $\times$ ca. 200.



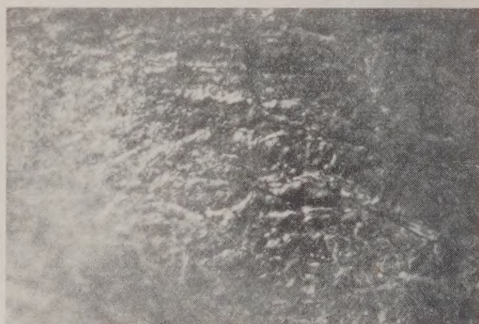
第H-1図 酸処理しない鱗
H-1. Untreated scale.



第H-4図 酸処理した鱗
H-4. Scale pretreated with the acid.



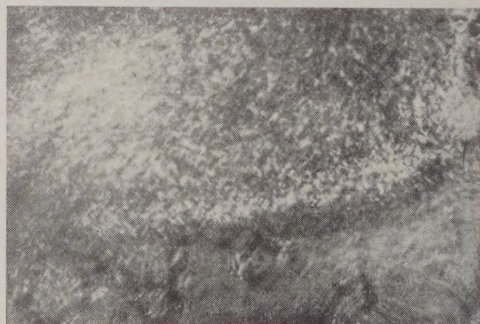
第H-2図 同上基底板の底部
H-2. Lower part of basal
plate of the above.



第H-5 同上基底板の底部 (その一)
H-5. Lower part of basal plate
of the above (Example 1).



第H-3図 酸処理しない他の鱗の基底板
の底部
H-3. Lower part of basal plate
of an other.



第H-6図 同上 (その二)
H-6. The above (Example 2).

写真 H 塩酸処理した楕鱗及び未処理の鱗の縦断面

第H-1図, 約 55 倍; 第H-2及び3, 約 400 倍;

第H-4図, 約 70 倍; 第H-5及び6, 約 450 倍

Plate H. Vertical scetions of placoid scales pretreated with hydrochloric acid and of untreated scale.

Magnificatinn of H-1, $\times$ ca. 55; H-2 & 3, $\times$ ca. 400; H-4, $\times$ ca. 70; H-5 & 6, $\times$ ca. 450.